

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**Министерство образования Российской Федерации
Казанский государственный технологический университет**

Я.Д.Самуилов Е.Н.Черезова

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Казань 2003

УДК 547.541

Реакционная способность органических соединений:
Учеб.пособие/ *Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова*; Казан. гос.
технол. ун-т. Казань, 2003. 419с.

Основу данного пособия составляет авторский курс по дисциплине «Реакционная способность органических соединений».

Изложены теоретические основы реакционной способности соединений. В частности рассматриваются основные понятия химической кинетики, теорий двойных столкновений, активированного комплекса, кулоновские, орбитальные, межмолекулярные, локализационные эффекты, роль среды в химических реакциях. Большое внимание уделено анализу орбитальных взаимодействий в широком круге превращений.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям технологического профиля всех направлений и форм обучения.

Табл. 44. Ил. 120. Библиогр.: 34 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: директор НИХИ им. А.М. Бутлерова,
д-р хим. наук, В.Д. Киселев
проф. кафедры химии КГЭУ,
д-р хим.наук Р.Г. Кадырова

© Казанский государственный
технологический университет, 2003 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целенаправленное управление ходом химического взаимодействия является наиважнейшей задачей любого химика. Для решения этой проблемы исследователь, как правило, использует два подхода – термодинамический и кинетический. Термодинамический анализ химического превращения позволяет получить ответ на принципиальный вопрос – в какую сторону будет сдвинуто положение равновесия реакции в тех или иных условиях. Эти данные очень важны для экспериментатора, однако они недостаточны для предсказания возможности взаимодействия в реакционной системе. Например, равновесие реакции между водородом и кислородом с образованием воды в соответствии с термодинамикой процесса при нормальных условиях в значительной степени смещено в сторону продукта. Но смесь водорода и кислорода остается неизменной многие годы в отсутствии инициаторов. Приведенный пример показывает, что при практическом осуществлении реакций надо знать не только положение их равновесия, но и то, с какой скоростью будут взаимодействовать реагенты. Анализ факторов, определяющих реакционную способность, является основной целью настоящей книги.

Исторически теория реакционной способности прошла большой путь. Первоначально усилия концентрировались вокруг понимания того, как протекает элементарный акт химического взаимодействия. Теории двойных столкновений и активированного комплекса позволили получить ответ на этот вопрос. Дальнейшее развитие представлений в теории реакционной способности шло в сфере осознания того, что происходит в переходном состоянии реакции. При сближении реакционных центров

взаимодействующих молекул между ними неизбежно возникают электростатические взаимодействия. Учет этого явления позволил разделить все реагенты и реакции на электрофильные и нуклеофильные. Химические реакции сопровождаются разрушением молекулярных орбиталей реагентов и образованием молекулярных орбиталей продуктов. На активность реакционной системы часто оказывает существенное влияние среда, в которой протекает взаимодействие. Рассмотрению влияния указанных явлений на реакционную способность посвящена настоящая книга.

Авторы, по возможности, стремились иллюстрировать рассматриваемые положения многими примерами, полагая, что это будет способствовать более успешному усвоению материала.

Многие квантово-химические расчеты, результаты которых использованы в данной книге, проведены Самуиловым А.Я., которому авторы выражают искреннюю признательность.

Мы надеемся, что настоящая книга будет представлять интерес для широкого круга читателей – студентов и аспирантов химического профиля, научных сотрудников.

Я.Д. Самуилов
Е.Н. Черезова

1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Когда употребляют термины «реакционная способность», «активность», то подразумевают, что есть реакционные системы, в которых превращения могут протекать быстро или медленно. Такое понимание названных терминов придает им некоторую неопределенность. Вместе с тем для многих целей требуются количественные характеристики реакционной способности. Методы их получения рассматриваются в курсе химической кинетики. Ниже проанализированы важнейшие критерии реакционной способности.

1.1. Кинетические кривые

Под кинетическими кривыми реакции понимают зависимость изменения текущей концентрации реагентов или продуктов реакции во времени (рис.1). Текущая концентрация вещества – это его концентрация в любой заданный момент времени.

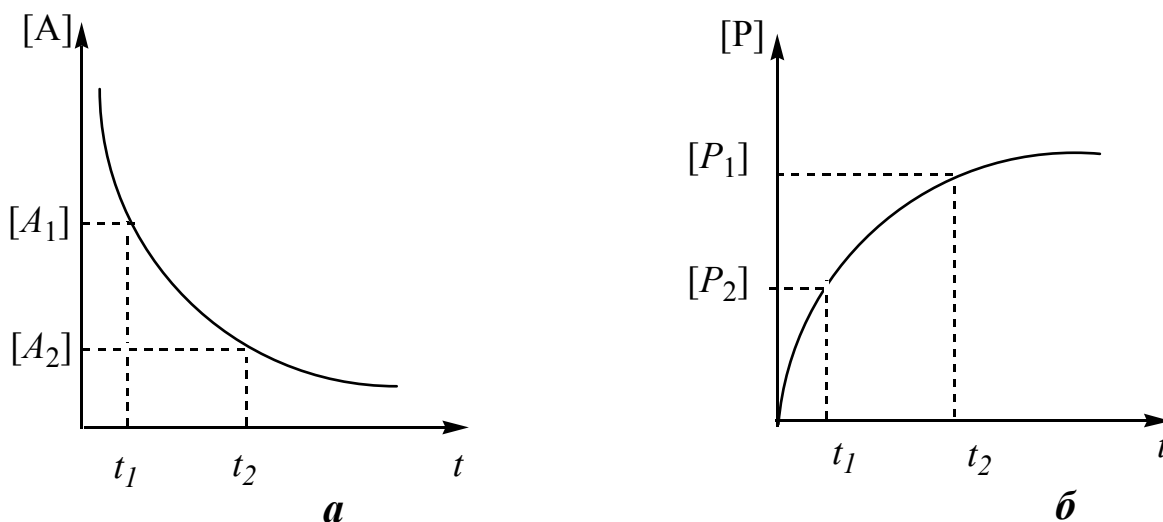


Рис.1. Кинетические кривые расходования реагента А (а) и накопления продукта Р (б) в реакции $A + B \longrightarrow P$. Показаны текущие концентрации веществ А и Р в моменты времени t_1 и t_2

Рассмотрим некоторую модельную реакцию:



В ходе данной реакции концентрация реагента **A** непрерывно убывает, а концентрация продукта реакции **P** возрастает. Между изменениями концентраций реагента (рис.1а) и продукта (рис.1б) имеется строгое соответствие: если за промежуток времени (t_2-t_1) концентрация вещества **A** уменьшилась на величину $[A_1]-[A_2]$, то за тот же промежуток времени концентрация продукта реакции **P** возрастает на ту же величину, т.е.

$$[A_1] - [A_2] = [P_2] - [P_1].$$

Вид кинетических кривых зависит от стехиометрических коэффициентов реакции. Если мы имеем процесс, в котором из двух молекул реагента (**A**) образуется одна молекула продукта (**P**):



то в этом случае при уменьшении за какой-то промежуток времени концентрации вещества **A**, например, на 1 моль/л, концентрация продукта реакции **P** возрастет на 0,5 моль/л. Кинетические кривые для этой реакции приведены на рис.2.

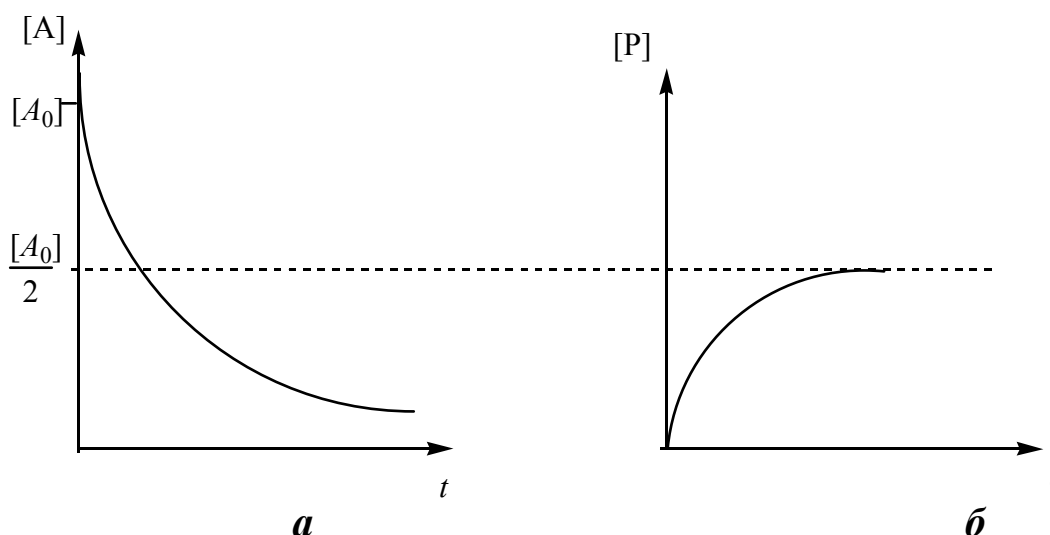


Рис.2. Кинетические кривые расходования реагента **A** (а) и накопления продукта **P** (б) в реакции $\mathbf{2A \rightarrow P}$

Кинетические кривые являются первичными экспериментальными данными, которыми оперирует химик-кинетик. В практическом отношении химическая кинетика сводится к изучению изменения концентраций реагирующих веществ или продуктов реакции во времени. Сопоставление кинетических кривых в ряду однотипных реакций уже позволяет делать определенные суждения о ходе реакции. Например, можно сравнить друг с другом кинетические кривые, полученные при равных начальных концентрациях, но при разных температурах, и сделать заключение о температурной зависимости скорости превращения. Можно сопоставить кинетические кривые серии однотипных превращений, в которой реагенты отличаются природой заместителей у реакционного центра. Тогда появляются данные о том, какие заместители ускоряют процесс и какие – тормозят. Влияние заместителей далее можно связывать с механизмом превращения.

Однако такое сопоставление приводит лишь к качественным выводам о воздействии различных факторов на ход химической реакции. Для количественных расчетов требуются более строгие характеристики реакционной способности.

1.2. Скорость химической реакции

Другим важным понятием химической кинетики является скорость химической реакции. Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации реагентов или продуктов реакции в единицу времени. Если мы рассматриваем реакцию



то скорость (v) исчезновения реагентов **A** и **B** равна

$$v_A = v_B = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}.$$

Скорость накопления продукта **P**

$$v_P = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}.$$

Для количественной характеристики скоростей реакции используют пределы:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

и

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{d[P]}{dt},$$

которые являются первыми производными по времени от функций исчезновения реагентов или накопления продукта. При использовании термина «скорость химической реакции» обычно имеют ввиду указанные выше первые производные.

Физический смысл первых производных от функций заключается в том, что они равны наклонам (тангенсам) касательных, проводимых к каким-либо точкам кривой функции.

Если мы обратимся к кинетическим кривым обсуждаемой реакции, то скорости реакций можно определить проведением касательных к кинетическим кривым в различные моменты времени (рис.3).

На рис.3 касательные проведены к начальному моменту времени реакции ($t=0$) и к двум произвольно выбранным моментам времени t_1 и t_2 . Скорости реакций, как уже указывалось выше, равны тангенсам углов наклона касательных (углы $\alpha_0, \alpha_{t_1}, \alpha_{t_2}$). Здесь необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство: углы, получаемые на кривой исчезновения реагентов (рис.3а), являются тупыми, и соответственно тангенсы этих углов будут отрицательными величинами.

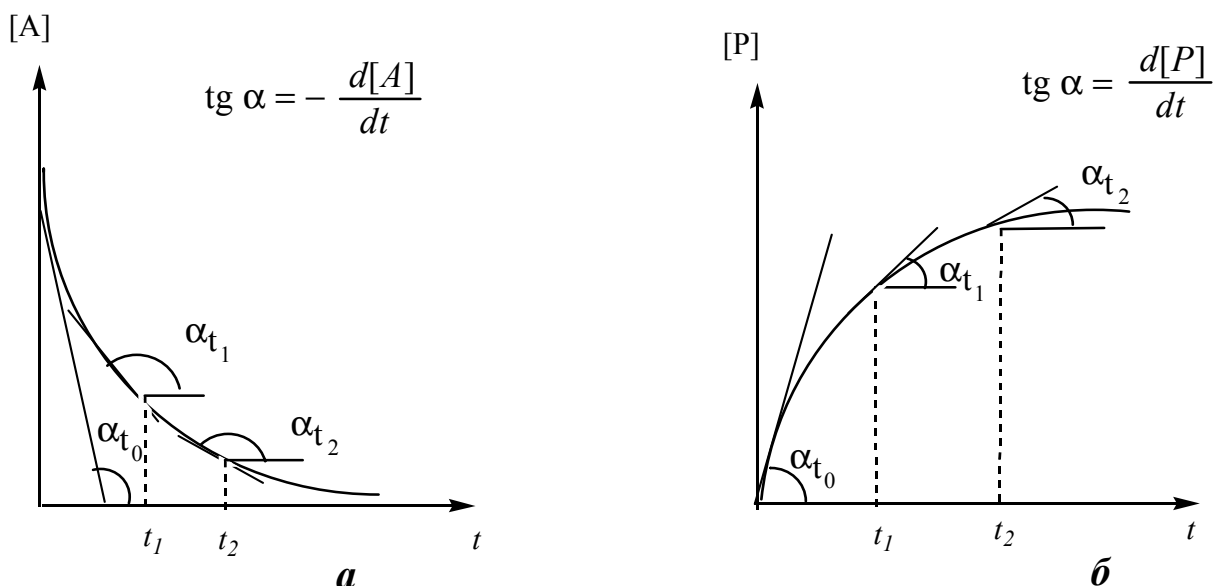


Рис.3. Определение скоростей реакции превращения $A + B \rightarrow P$ методом графического дифференцирования кинетических кривых исчезновения реагента **A** (**a**) и накопления продукта **P** (**б**)

Углы же, определяемые из кривой накопления продукта (рис.3б), являются острыми, что приводит к получению тангенсов угла наклона с положительным знаком. Указанное явление приводит к тому, что в первом случае скорости реакции будут отрицательными величинами, а во втором – положительными. Физический смысл имеют только положительные значения скоростей реакций. В силу этого скоростям реакций, определяемым дифференцированием кинетических кривых расходования реагентов приписывают дополнительно отрицательный знак ($-\frac{d[A]}{dt}$).

В обсуждаемой реакции при исчезновении n молекул реагентов **A** или **B** образуется такое же количество молекул вещества **P**. Отсюда следует, что для одних и тех же моментов времени соблюдаются равенства:

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0}$$

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=t_1} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=t_1} \text{ и т.д.}$$

Соотношение между скоростями исчезновения реагентов и накопления продуктов реакции зависит от стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Если мы рассматриваем реакцию:



то в этом случае при исчезновении 1 моля реагента образуется 0,5 моля продукта: скорость накопления продукта реакции **P** в два раза ниже, чем скорость исчезновения реагента **A**:

$$2 \frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} \quad \text{или} \quad \frac{d[P]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}.$$

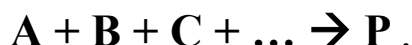
Размерность скоростей реакций зависит от того, в каких единицах выражены концентрации и время. Если концентрации выражаются в единицах *моль/л*, а время – в секундах, то размерность скорости реакции будет *моль/(л·с)*. Время иногда выражают в минутах, часах. Соответственно появляются размерности для скорости реакции - *моль/(л·мин)*, *моль/(л·ч)*. Для реакций в газовой фазе часто концентрации выражают в единицах количества молекул в 1 см³. В этом случае размерность для скорости реакции будет: *молекула/(см³·с)*. Используют и другие размерности скоростей реакций.

Скорость химической реакции представляет собой определенное число. Следовательно, появляется возможность количественного сопоставления скоростей реакций, проводимых в разных условиях, при структурных изменениях в реагентах. Однако, как легко видеть из рис.3, скорости реакций не являются постоянными величинами: в зависимости от того, к какому участку кинетической кривой проведена касательная, можно получить

разные скорости. Поэтому, чтобы вести сопоставление скоростей реакций в серии превращений, требуется выполнение ряда одинаковых условий: например, соблюдать равные начальные концентрации реагентов, касательные проводить к одному и тому же моменту времени и т.п. Выполнение таких условий не всегда удобно. Для количественной характеристики реакционной способности было бы целесообразным использовать критерий, который лишен упомянутых недостатков. Таким критерием являются константы скорости химических реакций.

1.3. Константы скорости химических реакций

Рассмотрим химический процесс:



Скорость превращения в таком процессе очень часто оказывается возможным выразить уравнением

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \cdot [C]^{n_3} \dots, \quad (1.1)$$

где величины $[A]$, $[B]$, $[C]$,.....- текущие концентрации реагентов.

Показатели степени при концентрациях реагентов n_1 , n_2 , n_3 , в уравнении (1.1) называются частными порядками реакции по реагентам (n_1 - частный порядок реакции по реагенту **A**, n_2 - частный порядок реакции по реагенту **B**, n_3 - частный порядок реакции по реагенту **C** и т.д.). Сумму частных порядков реакции

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

называют общим порядком реакции. Уравнения, связывающие скорость реакции с текущими концентрациями реагентов, называют кинетическими уравнениями.

Коэффициент пропорциональности k в приведенном выше уравнении называется константой скорости химической реакции.

Нетрудно заметить, что если текущие концентрации реагентов равны 1 единице измерения концентрации (например, 1 моль/л), то скорость химической реакции становится численно равной константе скорости реакции. Константы скорости реакции очень удобны в качестве количественной характеристики реакционной способности. Они не зависят от текущих концентраций реагентов, так как вычисляются при строго определенных их величинах.

Размерность констант скоростей химических реакций зависит от общего порядка реакции. Размерности левой и правой частей любого кинетического уравнения должны быть равны.

Если мы рассматриваем реакцию первого порядка, кинетическое уравнение которой

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A] ,$$

то при выражении размерности концентрации вещества **A** в моль/л и размерности скорости реакции в моль/(л·с) размерность константы скорости реакции первого порядка будет равна с⁻¹

$$\frac{d[P]}{dt} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} = k \frac{1}{\text{с}} \cdot [A] \frac{\text{моль}}{\text{л}} .$$

Для реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] , \quad \text{или} \quad \frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^2 .$$

Для выявления размерности константы скорости реакции второго порядка необходимо делить размерность скорости реакции на квадрат размерности концентрации:

$$\left(\frac{d[P]}{dt} \right) / ([A] \cdot [B]) = k , \quad \text{или} \quad \left(\frac{d[P]}{dt} \right) / [A]^2 = k ,$$

$$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} : \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} .$$

В общем случае размерность реакции n -го порядка имеет размерность:

$$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{моль}^n}{\text{л}^n} = \frac{\text{л}^{n-1}}{\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с}}$$

Необходимо учитывать, что нельзя сравнивать друг с другом константы скоростей реакций разного порядка и говорить в этом случае о том, что одна реакция протекает быстрее (медленнее) другой. Константы скоростей реакций разного порядка имеют отличные друг от друга размерности, и такое их сопоставление лишено всякого смысла.

Экспериментально константы скоростей можно вычислить, используя уравнение (1.1), если иметь данные о скоростях реакций и текущих концентрациях. Эти данные можно извлечь из кинетических кривых. Но для расчета констант скоростей при любых текущих концентрациях реагентов должны быть известны порядки реакций. Отсюда возникает необходимость знаний методов их определений.

1.4. Методы определения порядков химических реакций

Есть два надежных метода для определения порядков химических реакций: дифференциальный и интегральный.

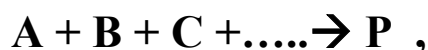
1.4.1. Дифференциальный метод определения порядков химических реакций

Свое название этот метод получил из-за того, что в нем используют данные о скоростях процесса, определяемых из тангенсов углов наклона касательных, проведенных к различным точкам кинетических кривых. Процесс проведения касательных к кинетическим кривым – это ее дифференцирование.

Существуют два варианта дифференциального метода: подход, основанный на анализе начальных скоростей реакций, и подход, основанный на анализе одной кинетической кривой.

Первый дифференциальный метод. Этот метод основан на анализе начальных скоростей химического превращения.

Рассмотрим реакцию



скорость образования продукта и расходования реагентов которой описывается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \dots = \frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \cdot [C]^{n_3} \dots$$

Логарифмирование этого уравнения приводит к выражению

$$\lg\left(\frac{d[P]}{dt}\right) = \lg k + n_1 \cdot \lg[A] + n_2 \cdot \lg[B] + n_3 \cdot \lg[C] + \dots \quad (1.2)$$

Для определения частного порядка реакции по веществу **A** проводят серию экспериментов, в которых изменяется начальная концентрация вещества **A** ($[A]_{01}$, $[A]_{02}$, $[A]_{03}$, ...), а начальные концентрации других участников реакции во всей серии остаются постоянными ($[B]_{01}=[B]_{02}=[B]_{03}, \dots$; $[C]_{01}=[C]_{02}=[C]_{03}, \dots$). Начальные скорости образования продукта **P** (или начальные скорости расходования реагента **A**) в этом случае связаны с начальными концентрациями вещества **A** уравнением

$$\lg\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_{0i} = \lg\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{0i} = Const + n_1 \cdot \lg[A]_{0i} \quad (1.3)$$

Величины начальных скоростей находят из кинетических кривых образования продукта **P** или расходования реагента **A** (рис.4). По тангенсам углов наклона касательных, проведенных к начальному моменту времени кинетических кривых определяют

начальные скорости образования продукта **Р** или начальные скорости расходования реагента **А**.

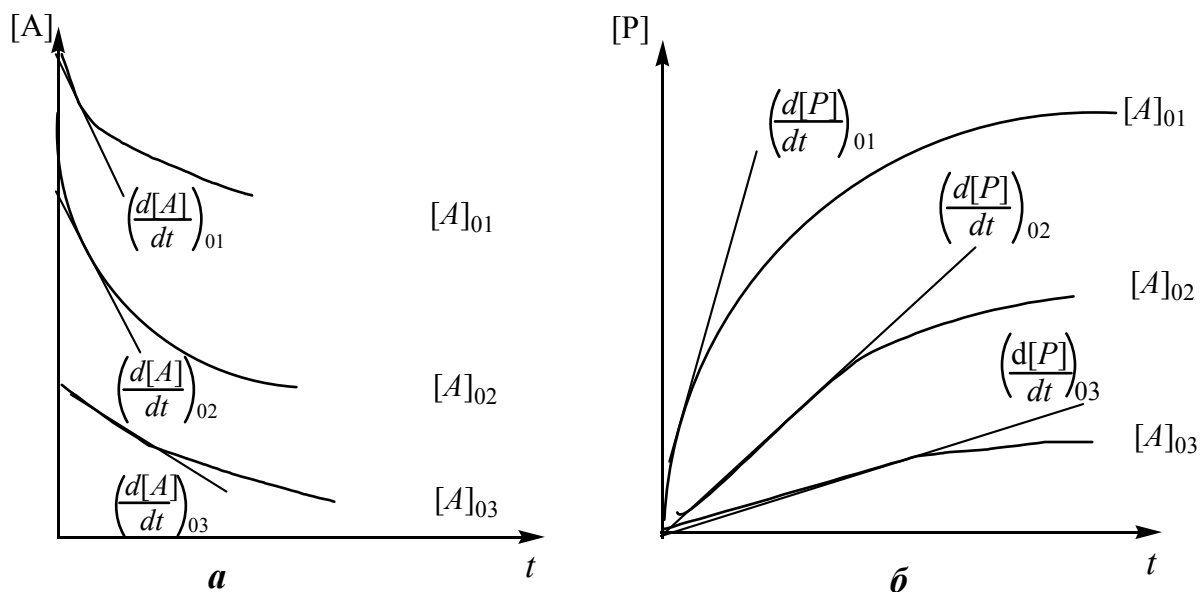


Рис.4. Определение начальных скоростей реакций при различных начальных концентрациях вещества **А** и фиксированных концентрациях других реагентов для реакции $\text{A} + \text{B} + \text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$ из кинетических кривых: **а** - по расходованию вещества **А**; **б** - по накоплению продукта **Р**. $[\text{A}]_{01} > [\text{A}]_{02} > [\text{A}]_{03}$

Далее строят график зависимости логарифма начальной скорости реакции от логарифма начальной концентрации вещества **А** (или **Р**) (рис.5). Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс ($\text{tg } \alpha$) равен частному порядку реакции по веществу **А**.

Для получения частного порядка по веществу **В** необходимо провести аналогичный эксперимент: в этом случае переменными будут являться начальные концентрации реагента **В**,

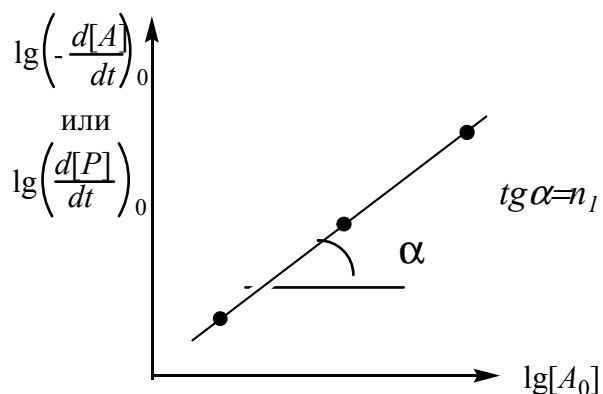
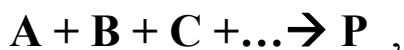


Рис.5. Зависимость между логарифмами начальных скоростей и логарифмами начальных концентраций реагента **А** при фиксированных концентрациях других реагентов для реакции $\text{A} + \text{B} + \text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$

начальные же концентрации веществ **A**, **C**, ... должны быть в серии опытов неизменными. Указанные процедуры проделывают последовательно со всеми реагентами. Полученные таким образом порядки называют концентрационными, или истинными. Термин «концентрационные» отображает тот факт, что они получены в условиях эксперимента с переменными начальными концентрациями реагентов. Термин «истинный» отражает, что на начальные скорости реакций не оказывали влияние продукты реакции. Это явление подробнее будет рассматриваться ниже.

Второй дифференциальный метод. Этот метод основан на анализе результатов обработки одной кинетической кривой.

Если мы рассматриваем реакцию



кинетическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \cdot [C]^{n_3} \dots$$

или в логарифмическом виде

$$\lg\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \lg\left(\frac{d[P]}{dt}\right) = \lg k + n_1 \cdot \lg[A] + n_2 \cdot \lg[B] + n_3 \cdot \lg[C] + \dots,$$

то при условии проведения эксперимента при большом избытке всех реагентов по отношению к одному, например:

$$[A_0] \ll [B_0]$$

$$[A_0] \ll [C_0] \text{ и т.д.,}$$

изменениями в ходе реакции концентраций реагентов, взятых в избытке (в данном случае **B**, **C**,...), можно пренебречь. Переменной величиной будет только текущая концентрация вещества **A**. Кинетическое уравнение в логарифмическом виде для этого случая будет выглядеть следующим образом:

$$\lg\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \lg\left(\frac{d[P]}{dt}\right) = \text{Const} + n_1 \cdot \lg[A] \quad (1.4)$$

Используя уравнение (1.4), можно определить частный порядок реакции по реагенту **A**. Для этого необходимо получить кинетические кривые убывания концентрации вещества **A** (или накопления продукта реакции **P**) в условиях большого избытка других реагентов (рис.6).

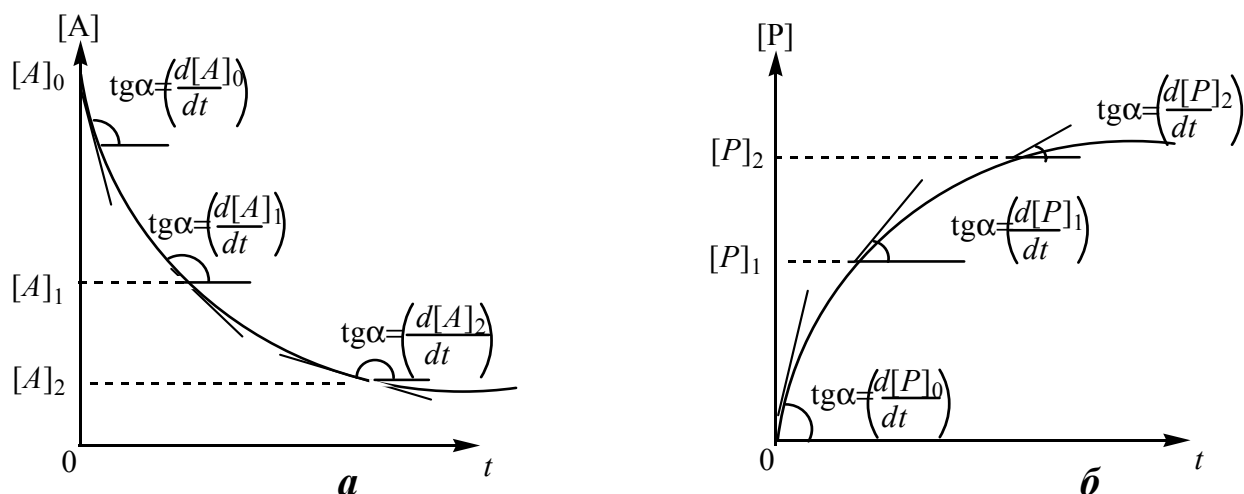


Рис.6. Определение скоростей реакций из результатов одного кинетического опыта для реакции $A + B + C + \dots \rightarrow P$ в условиях переменной концентрации вещества **A** и постоянства концентраций веществ **B, C, ...**: **a** - обработка кинетической кривой убывания реагента **A**; **б** - обработка кинетической кривой накопления продукта **P**

Далее к различным участкам полученных кривых (т.е. для разных моментов времени) необходимо провести касательные и из тангенсов угла наклона определить скорости реакции при различных текущих концентрациях реагента **A**.

Построение зависимости между логарифмами скоростей реакций и логарифмами соответствующих текущих концентраций реагента **A** (см. уравнение 1.4) дает возможность определить частный порядок реакции по реагенту **A** (рис.7).

Истинный и временные порядки в идеальном случае должны

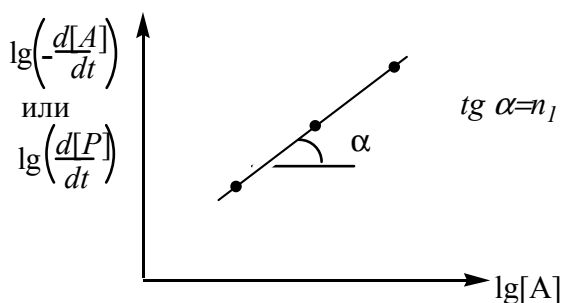


Рис.7. Зависимость между логарифмами текущих скоростей реакции и логарифмами текущих концентраций реагента А для реакции $A+B+C+\dots \rightarrow P$. Условия эксперимента те же, что и в случае рис.6

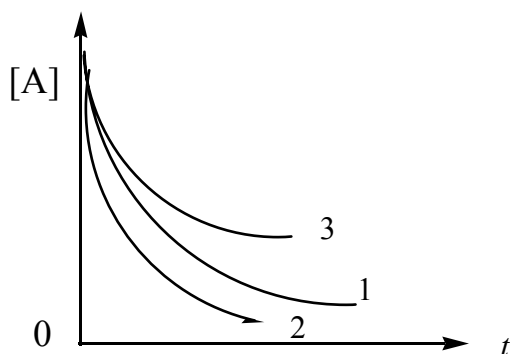
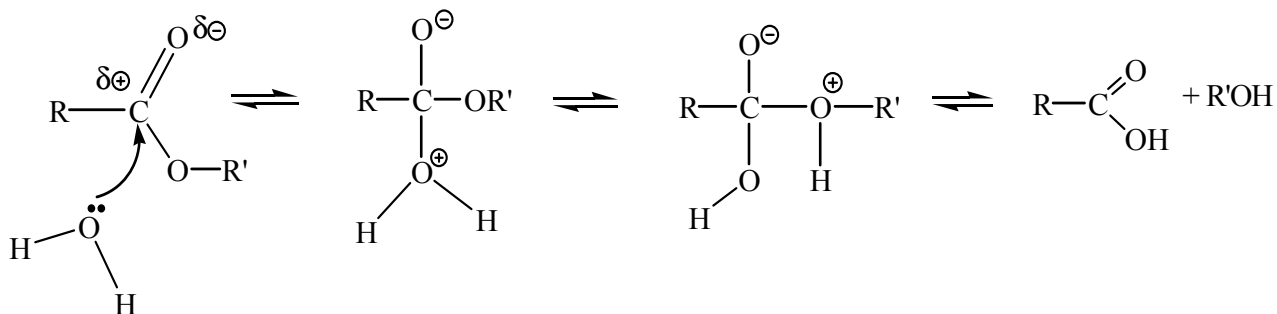


Рис.8. Кинетические кривые для реакции $A+B \rightarrow P$ в случаях:
1 - продукт реакции не оказывает влияния на ход реакции;
2 - продукт реакции ускоряет взаимодействие (автокатализ);
3 - продукт реакции замедляет реакцию (автоингибирование).

совпадать друг с другом. Но это совпадение исчезает, если продукты реакции способны сами оказывать влияние на ход реакции – ускорять или замедлять ее. Это случаи автокатализа и автоингибирования реакций. Проявление этих явлений на характере кинетических кривых показано на рис.8.

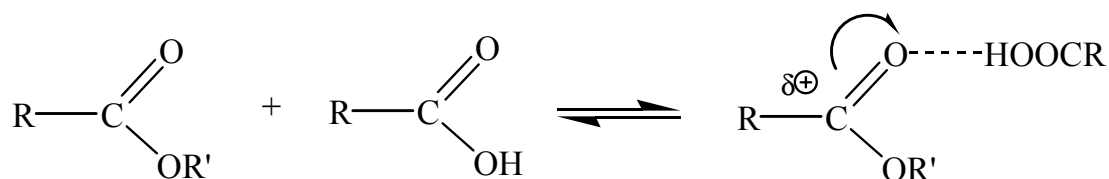
Для автокаталитических реакций временной порядок получается меньшей величиной, чем истинный порядок. Примером таких реакций может служить гидролиз сложных эфиров в нейтральной исходной среде. В этой реакции атом кислорода молекулы воды атакует неподеленной парой электронов электронодефицитный карбонильный атом углерода. Далее реакция протекает через ряд промежу-

точных стадий:



Равновесия реакций сдвигаются в правую сторону, если в системе присутствует избыток воды, и в левую, если из реакционной массы удалять воду. Самой медленной стадией реакции гидролиза сложных эфиров является первая – атака сложного эфира молекулой воды.

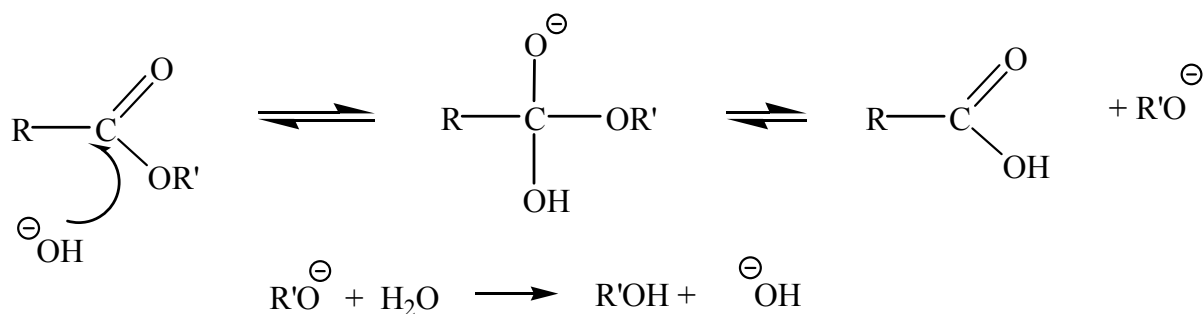
Как видно из уравнения реакции, в ходе гидролиза сложного эфира образуется карбоновая кислота, гидроксильный атом водорода которой способен образовывать водородную связь с карбонильным атомом кислорода сложного эфира:



При этом часть электронной плотности с атома кислорода эфира переносится на атом водорода карбоновой кислоты. Указанный процесс приводит к увеличению эффективной электроотрицательности атома кислорода карбонильной группы сложного эфира. Такой атом кислорода сильнее поляризует связи в карбонильной группе по сравнению с исходным состоянием: на атоме углерода возникает бóльший положительный заряд. Такой карбонильный атом углерода будет более эффективно взаимодействовать с неподеленной парой электронов молекулы воды, т.е. первая стадия реакции будет протекать быстрее. Чем больше молекул сложного эфира гидролизуются, тем больше карбоновой кислоты в реакционной смеси, и тем более вероятным становится

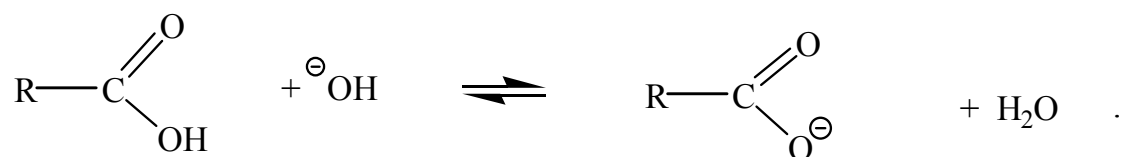
взаимодействие молекул сложного эфира с молекулами карбоновой кислоты, следовательно, скорость гидролиза в ходе реакции возрастает.

Примером автоингибированной реакции может служить щелочной гидролиз сложных эфиров. Целевые реакции в этом случае описываются уравнениями



Взаимодействие проводится в водных растворах щелочей. В этих условиях гидролиз сложных эфиров протекает быстрее, чем в нейтральной среде. Причиной этого является то, что самая медленная стадия реакции – атака ионом гидроксила карбонильного атома углерода – протекает быстрее. Этому способствуют кулоновские взаимодействия.

В ходе рассматриваемой реакции возникает карбоновая кислота, которая сама реагирует с гидроксильным анионом, образуя анион карбоновой кислоты:



Эта реакция приводит к потере каталитически активной частицы – гидроксильного аниона. Чем больше молекул карбоновой кислоты образуется в ходе щелочного гидролиза сложных эфиров, тем больше исчезает в реакционной среде анионов гидроксила. Отсюда в соответствии с законом действующих масс следует снижение скорости первой стадии реакции. Экспериментально это будет

обнаруживаться как увеличение порядка реакции с течением времени.

Несовпадение истинных и временных порядков реакций позволяет выяснить дополнительные детали о протекании реакций. Поэтому их раздельное определение является целесообразной процедурой при исследовании химических превращений.

Знание порядков реакций позволяет из кинетических кривых вычислить константы скорости реакции.

Для примера рассмотрим реакцию



Пусть скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B],$$

и мы экспериментально получили кинетическую кривую накопления продукта **P** (рис.9).

Дифференцирование кинетической кривой в различные моменты времени позволяет экспериментально определить скорости накопления продукта реакции в различные моменты времени. В начальный момент времени ($t=0$) скорость накопления продукта реакции равна величине $\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_0$, а текущие концентрации реагентов:

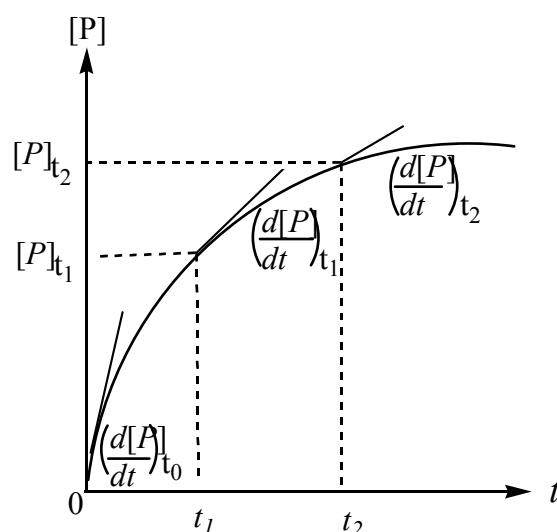
$$[A]=[A_0], [B]=[B_0].$$


Рис.9. Обработка кинетической кривой при вычислении константы скорости реакции

Начальные концентрации реагентов в ходе кинетического опыта задаются самим экспериментатором, поэтому это известные величины. Отсюда:

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_0 = k \cdot [A_0] \cdot [B_0] \quad \text{и} \quad k = \frac{(d[P]/dt)_0}{[A_0] \cdot [B_0]} .$$

В любой момент времени $t=t_i$ между текущими концентрациями продукта реакции **P** (определяются экспериментально из кинетической кривой, рис.9) и реагентов существуют соотношения:

$$\begin{aligned} [P] &= [P_i] , \\ [A] &= [A_0] - [P_i] , \\ [B] &= [B_0] - [P_i] . \end{aligned}$$

Скорость накопления продукта реакции в любой момент времени t_i (определяется экспериментально, рис.9) будет описываться уравнением

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t_i} = k \cdot \{[A_0] - [P_i]\} \cdot \{[B_0] - [P_i]\} . \quad (1.5)$$

Константа скорости реакции для любого момента времени вычисляется в соответствии с уравнением

$$k = \frac{(d[P]/dt)_{t_i}}{\{[A_0] - [P_i]\} \cdot \{[B_0] - [P_i]\}} .$$

Определение каждого отдельного значения константы скорости реакции связано с определенными погрешностями. Их влияние в существенной степени устраняется, если вычислять среднеарифметические величины констант скоростей:

$$k_{cp.} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n}{n} .$$

Влияние погрешностей на точность экспериментально определяемых констант скоростей будет уменьшаться с

увеличением количества суммируемых членов в числителе в приведенном выше уравнении.

При наличии достаточно большого количества данных о скоростях и текущих концентрациях можно использовать графический метод определения константы скорости реакции.

Уравнение (1.5) в координатах $\frac{d[P]}{dt} - (\{[A_0] - [P_i]\} \cdot \{[B_0] - [P_i]\})$ представляет собой прямую (рис.10).

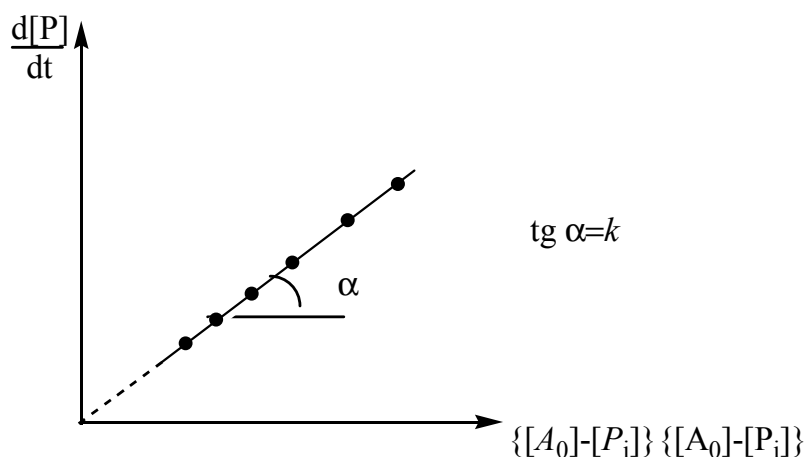


Рис.10. Графическое определение константы скорости реакции (k) для реакции $A + B \rightarrow P$ из известных величин скоростей накопления продукта реакции P и текущих концентраций реагентов.

Тангенс угла наклона прямой на рис.10 равен константе скорости реакции.

1.4.2. Интегральный способ определения порядков реакций

Этот способ определения порядков химических реакций не связан с использованием кинетических уравнений в их дифференциальной форме, а предполагает их интегрирование.

Рассмотрим реакцию



В общем случае скорость накопления продукта **Р** в этой реакции описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^n .$$

Порядок реакции является неизвестной величиной. Делается предположение, что исследуемое превращение является реакцией первого порядка, т.е.

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A] \quad (1.6)$$

Далее производится решение дифференциального уравнения (1.6). При этом принимаем следующие условия:

- при $t=0$ $[P]=0$; $[A]=[A_0]$;
- в любой момент времени t текущая концентрация вещества **Р** равна величине x , а текущая концентрация вещества **А** – величине $([A_0] - x)$.

С учетом этих условий скорость накопления продукта реакции в любой момент времени равна

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \{[A_0] - x\} .$$

В данном уравнении переменные легко разделяются:

$$\frac{dx}{[A_0] - x} = k \cdot dt .$$

Интегрируем полученное уравнение:

$$\int_0^x \frac{dx}{[A_0] - x} = k \int_0^t dt$$

В данном уравнении фигурируют только табличные интегралы. Решение интегрального уравнения приводит к новому выражению:

$$\begin{aligned} -\ln \{[A_0] - x\} \Big|_0^x &= k \cdot t \Big|_0^t \\ -\ln \{[A_0] - x\} + \ln[A_0] &= k \cdot t \end{aligned}$$

$$\boxed{\ln \frac{[A_0]}{[A_0] - x} = k \cdot t} \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.7) следует, что если рассматриваемое превращение является реакцией первого порядка, то в координатах

$$\ln \frac{[A_0]}{[A_0] - x} - t$$

мы должны получить прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой равен константе скорости реакции (рис.11).

Зависимость, изображенную на рис.11, называют анамарфозой кинетической кривой. Термин «анамарфоза кинетической кривой» означает преобразование, трансформирование кинетической кривой.

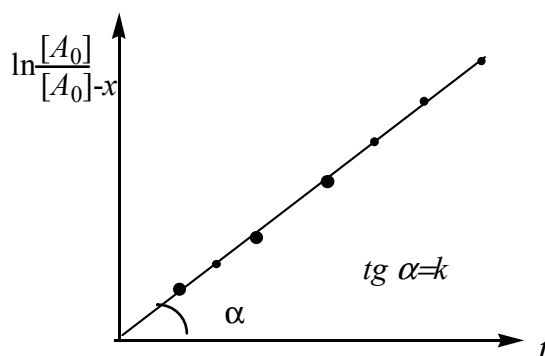


Рис.11. Анамарфоза кинетической кривой для реакции первого порядка $A \rightarrow P$

Если в координатах $\ln \frac{[A_0]}{[A_0] - x} - t$ получается прямая

линия, это свидетельствует о том, что рассматриваемое взаимодействие является реакцией первого порядка.

Может оказаться, что в данных координатах (рис.11) прямая не получается. Тогда делается предположение, что превращение описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^2.$$

Этот случай реализуется, если реакция описывается уравнением



Рассмотрим соотношения между текущими концентрациями реагента и продукта в различные моменты времени. В начальный момент времени реализуется следующее условие:

$$t=0, \quad [P]=0, \quad [A]=[A_0].$$

Для любого момента времени справедливы следующие соотношения:

$$t=t, \quad [P]=x, \quad [A]=[A_0]-2x.$$

Обратим внимание на то, что текущая концентрация вещества [A] убывает на удвоенную величину (2x) возрастания текущей концентрации продукта [P]. В данном случае из двух молекул реагентов образуется одна молекула продукта.

С учетом отмеченных соотношений между текущими концентрациями кинетическое уравнение в дифференциальной форме для рассматриваемого варианта приобретает вид

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \{[A_0] - 2x\}^2.$$

Переменные в этом уравнении легко разделяются:

$$\frac{dx}{\{[A_0] - 2x\}^2} = k \cdot dt.$$

Далее производим интегрирование этого уравнения:

$$\int_0^x \frac{dx}{\{[A_0] - 2x\}^2} = k \int_0^x dt.$$

В результате получаем кинетическое уравнение для реакции



в интегральной форме:

$$\boxed{\frac{1}{[A_0] - 2x} = \frac{1}{[A_0]} + 2 \cdot k \cdot t} \quad (1.8)$$

Если рассматриваемая реакция действительно является реакцией второго порядка, то в координатах $\frac{1}{[A_0] - 2x} - t$ должна получиться прямая (рис.12).

Факт получения прямой в указанных координатах (рис.12) свидетельствует о том, что обсуждаемое превращение является реакцией второго порядка. Из тангенса угла наклона прямой на рис.12 легко рассчитывается константа скорости реакции второго порядка.

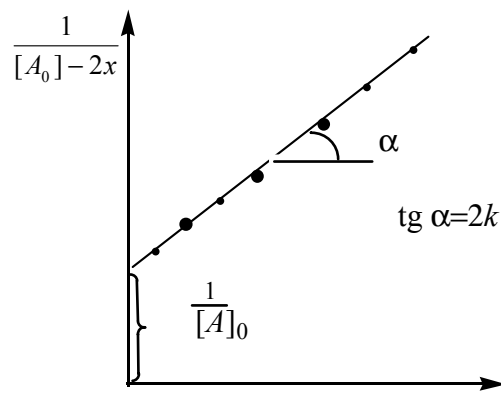


Рис.12. Анаморфоза кинетической кривой для реакции второго порядка $2A \rightarrow P$

Если же и в этом случае не удастся получить линейной зависимости, то рассматривают реакцию третьего порядка:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^3,$$

которая может реализоваться при протекании взаимодействия по схеме $3A \rightarrow P$.

В соответствии с логикой предыдущего рассмотрения кинетическое уравнение этой реакции в интегральной форме выражается уравнением

$$\frac{1}{\{[A_0] - 3x\}^2} = \frac{1}{[A_0]^2} + 6k \cdot t \quad (1.9)$$

В координатах $\frac{1}{\{[A_0] - 3x\}^2} - t$ для данного примера должна получаться прямая (рис.13).

Факт получения прямой в координатах, указанных на рис.13, указывает на то, что рассматриваемая реакция является третьего

порядка. Из тангенса угла наклона прямой на рис.13 определяется константа скорости реакции третьего порядка.

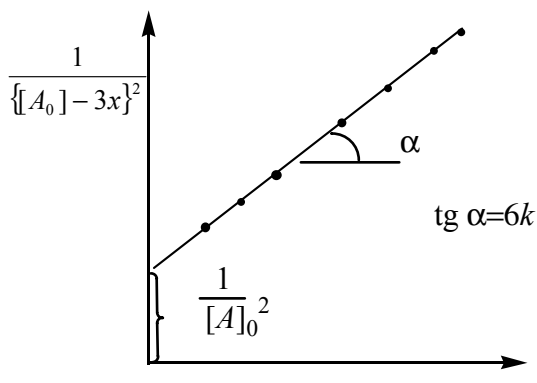


Рис.13. Анамарфоза кинетической кривой для реакции третьего порядка $3A \rightarrow P$

При определении порядков реакции интегральным способом обрабатываются результаты одного кинетического эксперимента. В соответствии с этим получаемые при использовании интегрального метода поряд-

ки реакции являются «временными».

Достоинство рассматриваемого подхода заключается в том, что он позволяет определить величины констант скоростей, минуя трудоемкую процедуру графического дифференцирования кинетической кривой. Поэтому кинетические уравнения в интегральной форме находят широкое применение для количественных вычислений констант скоростей реакций.

Интегральный способ определения порядков реакции является методом проб и ошибок. Тем не менее по своей эффективности он не уступает дифференциальным. Интегральный способ имеет один недостаток — он не позволяет определить истинные порядки реакций.

Нами был рассмотрен способ определения порядков реакций интегральным методом для одного частного случая химических реакций: молекулы одного вещества превращаются в продукт взаимодействия. Схем взаимодействия, естественно, намного больше. Интегральные кинетические уравнения для разнообразных типов превращений подробно рассматриваются в курсах химической кинетики. Ниже приведены интегральные

кинетические уравнения для часто встречающейся на практике реакции общего второго порядка типа



скорость которой определяется выражением

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad .$$

Интегральные кинетические уравнения для реакции



1. Общее решение:

$$\frac{1}{[A_0] - [B_0]} \ln \frac{[B_0] \cdot \{[A_0] - x\}}{[A_0] \cdot \{[B_0] - x\}} = k \cdot t \quad (1.10)$$

2. $[A_0] = [B_0]$

$$\frac{1}{[A_0] - x} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t \quad (1.11)$$

3. $[A_0] \ll [B_0]$

$$\ln \frac{[A_0]}{[A_0] - x} = k \cdot [B_0] \cdot t \quad (1.12)$$

где $[A_0]$, $[B_0]$ - начальные концентрации реагентов, x – текущая концентрация продукта **P**.

Обратим внимание на некоторые возможные достоинства третьего случая (уравнение 1.12). Когда в реакции общего второго и частного первого порядка по реагентам используют избыток одного реагента относительно другого (например, в 20÷50 раз), то говорят, что взаимодействие изучают в условиях реакции псевдопервого порядка. Экспериментально здесь фиксируется изменение концентрации вещества, взятого в недостатке, а концентрация вещества, взятого в избытке, практически не меняется. Поэтому концентрацию избыточного компонента в ходе кинетического эксперимента считают постоянной.

Величина $[A_0] / ([A_0] - x)$ является безразмерной. Для вычисления этого отношения нет необходимости непременно использования величин самих концентраций, а можно использовать любые свойства веществ, интенсивность которых прямо пропорциональна количеству (концентрации) веществ:

$$\text{интенсивность свойства} = a \cdot [A]$$

Подстановка интенсивности свойства в отношение концентраций дает ту же величину, что и само отношение концентраций.

Указанное обстоятельство существенно облегчает обработку кинетических результатов. Для рассматриваемых целей, могут использоваться различные свойства. Например, оптическая плотность раствора D (параметр получают экспериментально при исследовании поглощения света в ультрафиолетовой и видимой областях спектра) прямо пропорциональна концентрации вещества:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, l – длина кюветы, C – концентрация вещества.

В инфракрасных спектрах, спектрах ядерного магнитного резонанса площадь под сигналом поглощения какой-либо группы прямо пропорциональна количеству вещества:

$$S = a \cdot C,$$

где S – площадь; C – концентрация; a – коэффициент пропорциональности.

Площадь под кривой вещества в газожидкостной хроматографии также прямо пропорциональна количеству вещества:

$$S = a \cdot C.$$

Таким образом, для расчета констант скоростей в условиях реакции псевдопервого порядка могут быть использованы

интенсивности различных свойств без пересчета их в концентрации.

Другим важным достоинством условий реакций псевдопервого порядка является то, что здесь не надо знать точных начальных концентраций вещества, взятого в недостатке: главное, чтобы оно было в заведомом недостатке. И в этих условиях нет необходимости точно фиксировать время начала реакции. Реакцию можно начинать исследовать с любого момента времени: смещение начала координат в декартовой (прямоугольной) системе координат вдоль осей не влияет на тангенс угла наклона прямой (рис.14).

Эти обстоятельства способствуют повышению точности экспериментального определения констант скоростей первого или псевдопервого порядка. Отметим, что необходимость точного фиксирования начального момента реакции отсутствует и для реакции второго порядка:



когда концентрации реагентов равны. В этом случае константа скорости реакции вычисляется из тангенса угла наклона прямой, полученной в координатах $\frac{1}{[A_0] - x} - t$.

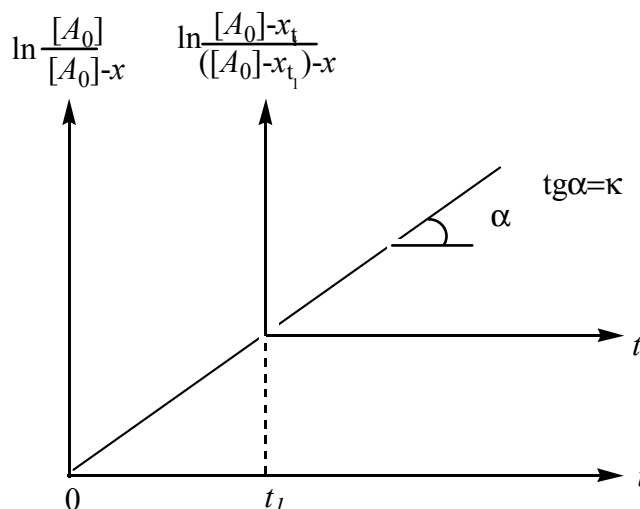


Рис.14. Смещение начала координат на анамарфозах кинетических кривых реакции первого и псевдопервого порядка

Эта величина также не зависит от положения начала координат (рис.15).

Начав изучать реакцию с какого-либо момента времени t_1 (рис.15), мы изменим величину отрезка, отсекаемого по оси ординат, однако тангенсы угла наклона прямой в обеих системах координат останутся неизменными.

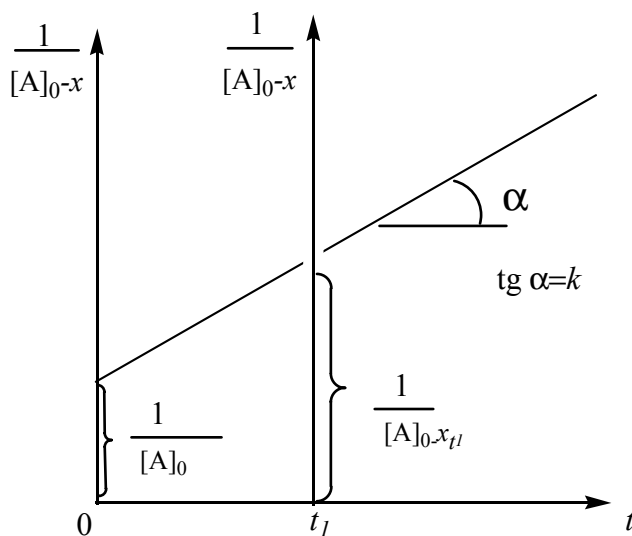


Рис.15. Смещение начала координат на анамарфозах кинетических кривых для реакции общего второго порядка (первого по реагентам) $A + B \rightarrow P$ для случая равных начальных концентраций реагентов (уравнение 1.11)

Константы скорости реакций являются удобной количественной характеристикой реакционной способности. Но их величины зависят от температуры: как правило, они возрастают с повышением температуры. Поэтому при сопоставлении разных реакций требуется определение констант скоростей при одинаковых температурах.

Наличие температурной зависимости констант скоростей побуждало к поиску параметров, характеризующих активность, которые не зависели бы от температуры. Требовалось осознать причину наличия температурной зависимости констант скоростей.

Первый шаг в понимании этой проблемы был сделан великим шведским физиком и физикохимиком Сванте Августом Аррениусом.

АРРЕНИУС, СВАНТЕ АВГУСТ (1859–1927). Осуществив в 1884–1886гг. цикл работ по изучению зависимости между химическими свойствами растворов электролитов и их проводимостью, он предложил в 1887г. всесторонне обоснованную теорию электролитической диссоциации, согласно которой активность и степень диссоциации электролитов уменьшаются с ростом концентрации растворов. За создание теории электролитической диссоциации удостоен в 1903 году Нобелевской премии по химии.

В 1889г. Аррениус сформулировал теорию активации молекул. Он полагал, что в химическую реакцию вступают только те молекулы, которые обладают энергией активации – энергией, избыточной по сравнению со средней энергией молекул в данных условиях. Считая, что число активных молекул зависит от температуры, он исследовал зависимость скорости реакций от этого параметра и вывел соответствующее уравнение (уравнение Аррениуса).

1.5. Температурная зависимость констант скоростей реакций. Уравнение Аррениуса

В 1889 году в журнале «Zeitschrift für physikalische Chemie», который выпускался физико-химической лабораторией Лейпцигского университета, появилась статья Сванте Аррениуса под названием «О скорости реакции инверсии тростникового сахара под действием кислот» (инверсия сахарозы – гидролиз на глюкозу и фруктозу). В то время Аррениус работал в этой лаборатории ассистентом у Вильгельма Оствальда, который возглавлял ее.

Пытаясь описать температурную зависимость констант скоростей изучаемого превращения, Аррениус эмпирически пришел к уравнению, которое в современном виде записывается следующим образом:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (1.13)$$

или

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (1.14)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура в градусах Кельвина.

К моменту получения Аррениусом своих данных существовали еще семь примеров по исследованию температурной зависимости констант скоростей в других реакциях. Аррениус обработал и эти результаты при помощи предложенного им уравнения. В пяти случаях было получено «очень хорошее» и «хорошее» описание температурной зависимости констант скоростей предложенным уравнением, в двух случаях было получено неудовлетворительное соответствие. Величины A и E_A для разных реакций отличались.

Аррениус пытался осознать физический смысл полученного им уравнения. Но молекулярная физика в то время находилась только в стадии становления, и было далеко до распространения электронных воззрений в химии. Тем не менее Аррениус высказывает важную посылку: есть гипотетический участник реакции («активный тростниковый сахар»), концентрация которого возрастает с увеличением температуры.

Указанная работа Аррениуса получила широкую известность. Оказалось, что предложенный им подход соблюдается во множестве других реакций, и уравнение температурной зависимости константы скорости реакции (1.13) получило название уравнения Аррениуса.

Величина E_A (экспоненциальный член в уравнении Аррениуса) осознавалась как величина энергии активации на пути реакции. Что же касается величины A (предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса), то ее физический смысл стал понятным намного позже.

Из уравнения Аррениуса вытекают два новых параметра, характеризующих реакционную способность и, как это видно из приведенного уравнения, не зависящих от температуры. Определение величин A и E_A из экспериментальных величин констант скоростей, измеренных при разных температурах, возможно при построении зависимости в координатах $\ln k - 1/T$ (рис.16).

Из тангенса угла наклона прямой (отрицательная величина) на рис.16 вычисляется величина энергии активации.

Из уравнения Аррениуса видно, что при стремлении температуры реакции к бесконечности константа скорости реакции становится равной предэкспоненциальному множителю.

Экстраполяция экспериментальной прямой, подобной прямой, изображенной на рис.16, на бесконечную температуру связана с существенными погрешностями. Поэтому для вычисления величины $\ln A$ (а соответственно и A) на аррениусовской прямой берут точное значение $\ln k$ при какой-либо температуре (на рис.16 показано пунктиром). Эти величины подставляют в уравнение Аррениуса:

$$\ln k_{T_1} = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T_1},$$

или

$$\ln A = \ln k_{T_1} + \frac{E_A}{R \cdot T_1}. \quad (1.15)$$

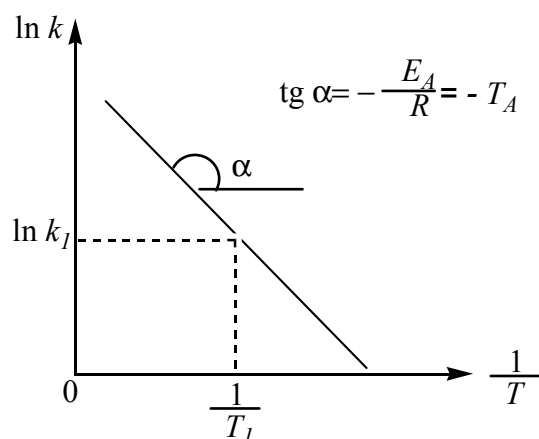


Рис.16. Зависимость логарифмов констант скоростей реакций ($\ln k$) при разных температурах от величины, обратной температуре ($1/T$)

Энергия активации E_A определяется независимо из тангенса угла наклона. Все величины в правой части уравнения (1.15) становятся известными, что позволяет рассчитать величину и $\ln A$, и A .

Отдельно необходимо обсудить размерности параметров E_A и A , получаемых из уравнения Аррениуса (1.13).

Энергия активации E_A в уравнении (1.13) фигурирует в параметре, который является показателем степени. Показатель степени не может иметь размерности, т.е. величина $\frac{E}{R \cdot T}$ должна быть безразмерной. Следовательно, размерности E_A и произведения $(R \cdot T)$ должны быть одинаковы. Поскольку размерность величины $(R \cdot T)$ измеряется в кал/моль или Дж/моль, то в этих же величинах измеряется и энергия активации. Энергии активации, выраженные в указанных единицах, часто оказываются слишком большими величинами, поэтому для удобства написания,

их указывают в ккал/моль или кДж/моль. Величина $e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$ в уравнении Аррениуса не имеет размерности, следовательно, размерность констант скоростей реакций и предэкспоненциального множителя A совпадают. Вместе с тем, размерности констант скоростей реакций различного порядка отличаются друг от друга. Соответственно, величина A в уравнении Аррениуса для реакции первого порядка имеет размерность с^{-1} , второго порядка — $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ и т.д.

Иногда в литературе вместо термина «энергия активации» используется термин «температура активации T_A ». Появление такого параметра вызвано тем, что принципиально в уравнение Аррениуса (1.13) множитель R можно не вводить. В этом случае уравнение Аррениуса можно выразить следующим образом:

$$k = A \cdot e^{-\frac{C}{T}}, \quad (1.16)$$

где C – константа, характеризующая данную реакцию.

Величина C имеет размерность температуры. Поэтому член C получил название температуры активации T_A . Величина тангенса угла наклона на аррениусовской зависимости (рис.16) равна температуре активации, взятой с обратным знаком. Температура и энергия активации линейно связаны друг с другом:

$$T_A = \frac{E_A}{R}.$$

Уравнение Аррениуса в приведенной выше форме хорошо описывает температурную зависимость констант скоростей реакций тогда, когда температурный интервал измерений составляет несколько десятков градусов. При рассмотрении температурного интервала в сотни, тысячи градусов зависимость $\ln k$ от T^{-1} перестает быть линейной. В этом случае используют модифицированное уравнение Аррениуса (МУА):

$$k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}, \quad (1.17)$$

где n – экспериментально определяемый параметр.

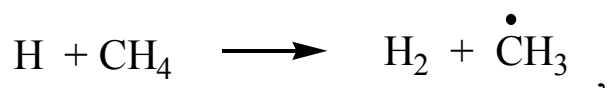
Логарифмирование МУА приводит к выражению

$$\ln k = \ln A + n \cdot \ln T - \frac{E_A}{R \cdot T}. \quad (1.18)$$

Из соотношения (1.18) видно, что вычисление всех неизвестных величин в правой части уравнения возможно при его обработке как двухпараметрового.

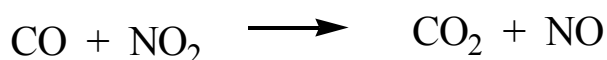
Необходимость перехода от простого к модифицированному уравнению Аррениуса (1.17) при расширении температурного

интервала измерений следует из следующих параметров. Так, энергия активации реакции



определенная с использованием простого уравнения Аррениуса в температурном интервале 400-750K, равна 11,9 ккал/моль, а при температуре 1700-2000K она составляет 14,9 ккал/моль.

Энергия активации реакции



при температурах 500-800K составляет 29,7 ккал/моль, а в интервале 1100-1400K – 39,6 ккал/моль. Наблюдаемые различия в энергиях активации рассматриваемых превращений указывают на то, что в широком диапазоне температур температурную зависимость констант скоростей реакции простым уравнением Аррениуса уже описать невозможно.

Уравнение Аррениуса связывает константу скорости реакции с двумя величинами – предэкспоненциальным множителем A и экспоненциальным множителем E_A . Данные параметры в уравнении (1.13) не зависят от температуры и с этой точки зрения являются более важными количественными характеристиками реакционной способности. Для осмысленного использования указанных величин требуется уяснение их физического смысла. Что касается величины E_A , то она понималась как величина энергетического барьера реакции на пути реакции (энергия активации). Такое понимание множителя E_A придавало ему вполне определенный физический смысл. Но из самого смысла не вытекает, как можно рассчитать его величину, что для этого нужно сделать.

Физический же смысл предэкспоненциального множителя A еще долгое время оставался невыясненным. Он стал понятным

благодаря работам Трацутца и Льюиса (1916-1922гг.), которые создали теорию двойных столкновений.

1.6. Теория двойных столкновений

Создание теории двойных столкновений (теории соударений, кинетической теории столкновений) стало возможным благодаря успехам в области молекулярно-кинетической теории жидкостей и газов.

Интенсивное развитие экспериментальных работ в этой области, теоретический анализ которых был проведен Максвеллом и Больцманом, показало, что в газах и жидкостях при одной и той же температуре молекулы веществ не обладают какой-либо одной скоростью поступательного движения. Существует широкое распределение молекул по скоростям движения: при одной и той же температуре имеются молекулы со сколь угодно малыми и большими скоростями (рис.17).

Характер распределения молекул по скоростям изменяется с температурой: при повышении температуры увеличивается доля молекул с большими скоростями и уменьшается количество молекул с меньшими скоростями поступательного движения.

На рис.17 по оси ординат отложена функция распределения Максвелла. Это сложная функция и

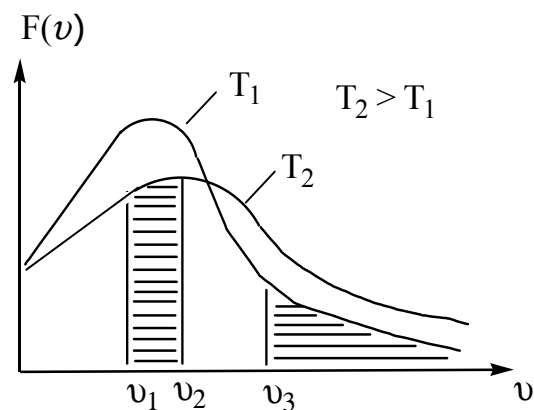


Рис.17. Распределение молекул газа по скоростям (v) при температурах T_1 и T_2

она выражается следующим образом:

$$F(v) = \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(- \frac{m v^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot v^2, \quad (1.19)$$

где m – масса молекулы газа, v – скорость молекул газа, k_B – постоянная Больцмана.

Если в системе находится N молекул, то количество молекул dN , обладающих скоростью в интервале от v до $(v+dv)$, определяется уравнением

$$dN = N \cdot F(v) \cdot dv. \quad (1.20)$$

Тогда количество молекул, имеющих скорость в интервале v_1 до v_2 , вычисляется при интегрировании дифференциального уравнения (1.20):

$$\begin{aligned} \int_{N_1}^{N_2} dN &= N \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv, \\ \Delta N &= N \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv. \end{aligned} \quad (1.21)$$

На рис.17 величине ΔN в интервалах скоростей от v_1 до v_2 при температуре T_2 соответствует заштрихованная площадь под кривой распределения Максвелла. Количество молекул, обладающих скоростями выше какого-либо значения v_i , определяется интегралом:

$$\Delta N = N \int_{v_i}^{\infty} F(v) dv. \quad (1.22)$$

При температуре T_1 под кривой распределения Максвелла заштрихованной областью показано количество молекул, скорости которых превышают величину v_3 .

Интеграл от функции распределения Максвелла в пределах от 0

до ∞ равен единице:

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1 \quad .$$

Из распределения Максвелла (см. рис.17) видно, что при одной и той же температуре действительно существуют разные по скоростям молекулы. Для характеристики скоростей молекул газа используют различные средние величины.

При вычислении наивероятнейшей скорости исходят из положения о том, что в точке максимума на кривой распределения Максвелла первая производная должна быть равна нулю:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \quad .$$

Вычисленная из этого условия наивероятнейшая скорость $v_{\text{наивер.}}$ равна

$$v_{\text{наивер.}} = \left(\frac{2k_B \cdot T}{m} \right)^{1/2} \quad . \quad (1.23)$$

Средняя арифметическая скорость ($\langle v_{\text{ар.}} \rangle$) молекул газа определяется выражением

$$\langle v_{\text{ар.}} \rangle = \frac{(v_1 + dv)dN_1 + (v_2 + dv)dN_2 + \dots + (v_n + dv)dN_n}{N} = \frac{\sum_1^n (v_i + dv)dN_i}{N} \quad ,$$

где dN_i – количество молекул, обладающих скоростями в интервале от v_i до $(v_i + dv)$. N – общее количество молекул в системе. (Символом $\langle \rangle$ означают средние величины).

Ввиду малости величины dv по сравнению с самими величинами v_i , приращением скорости молекул можно пренебречь, и среднюю арифметическую скорость поступательно-

го движения молекул выразить уравнением

$$\langle v_{ap.} \rangle = \frac{\sum_1^n v_i dN_i}{N} .$$

Используя для определения количества молекул, обладающих скоростью в интервале от v_i до $(v_i + dv)$, функцию распределения Максвелла, получаем

$$\langle v_{ap.} \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot F(v) dv ,$$

$$\boxed{\langle v_{ap.} \rangle = \left(\frac{8k_B \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{1/2}} . \quad (1.24)$$

Кинетическая энергия $E_{кин.}$ поступательного движения определяется уравнением:

$$E_{кин.} = \frac{m \cdot v^2}{2} .$$

Для расчета средней арифметической величины кинетической энергии необходимо знать средние величины квадратов скоростей поступательного движения молекул газа:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{(v_1 + dv)^2 dN_1 + (v_2 + dv)^2 dN_2 + \dots + (v_n + dv)^2 dN_n}{N} = \frac{\sum_1^n (v_i + dv)^2 dN_i}{N} .$$

Продолжая логику предыдущего вычисления, приходим к заключению, что среднюю величину квадратов скоростей поступательного движения можно выразить интегралом:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \cdot F(v) dv ,$$

$$\boxed{\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B \cdot T}{m}} . \quad (1.25)$$

Из последнего выражения получаем важное соотношение:

$$\boxed{\langle E_{\text{кин.}} \rangle = \frac{m \cdot \langle v \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} k_B \cdot T} . \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) позволяет уяснить физический смысл температуры: она отражает среднюю кинетическую энергию частиц. Из этого соотношения следует, что средние кинетические энергии молекул газа, различающиеся своими массами, при одной и той же температуре будут одинаковыми. Молекулы различных веществ будут различаться своими скоростями движения. Тяжелые молекулы будут обладать меньшими скоростями, легкие молекулы – большими.

Из распределения Максвелла рассчитывается количество молекул, кинетическая энергия которых равна или превышает заданный уровень энергии E . Это число определяется выражением

$$\boxed{N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{k_B \cdot T}}} , \quad (1.27)$$

где N – общее количество молекул в системе; N_E – количество молекул, кинетическая энергия которых равна или превышает заданное значение энергии E .

Приведенные выше сведения из молекулярной физики лежат в основе теории двойных столкновений.

Теория двойных столкновений базируется на двух посылах:

1. Для протекания химического взаимодействия необходимы столкновения молекул реагирующих веществ.

2. Активными, т.е. приводящими к акту химического взаимодействия, являются только те столкновения частиц, кинетическая энергия которых равна или превышает энергию активации (E_A) реакции.

С позиций теории двойных столкновений скорость реакции равна числу активных столкновений в единицу времени в единице объема реакционной среды.

Теория двойных столкновений не анализирует причину возникновения энергетического барьера реакции, она исходит из факта, что этот барьер существует. Данная теория предполагает, что во время столкновения кинетическая энергия взаимодействующих частиц трансформируется в другие виды энергии (но не рассматривает вопрос, как происходит эта трансформация), что позволяет им преодолеть существующий энергетический барьер на пути превращения.

Рассмотрим взаимодействие двух частиц с позиций теории двойных столкновений:



Для этого зададим начальные условия: концентрация вещества **A** равна n_A молекул в 1см^3 , вещества **B** – n_B молекул в 1см^3 ; масса молекулы вещества **A** – m_A , молекулы **B** – m_B ; молекулы веществ **A** и **B** являются шарами с радиусами r_A и r_B , соответственно.

Для вычисления общего количества столкновений представим следующую модель: частица **A** движется в пространстве со среднеарифметической скоростью, и в столкновениях с частицей **A** участвуют все молекулы вещества **B**, центры которых оказываются внутри или на границе цилиндра, радиус основания (σ) которого равен сумме радиусов (r_A и r_B) (рис.18).

Дальнейший расчет числа столкновений за единицу времени частицы **A** с молекулами вещества **B**, казалось бы, сводится к простой арифметической процедуре: необходимо площадь основания цилиндра на рис.18 ($\pi\sigma^2$) умножить на высоту цилиндра

– среднеарифметическую скорость молекулы **A**. В результате мы найдем объем цилиндра на рис.18.

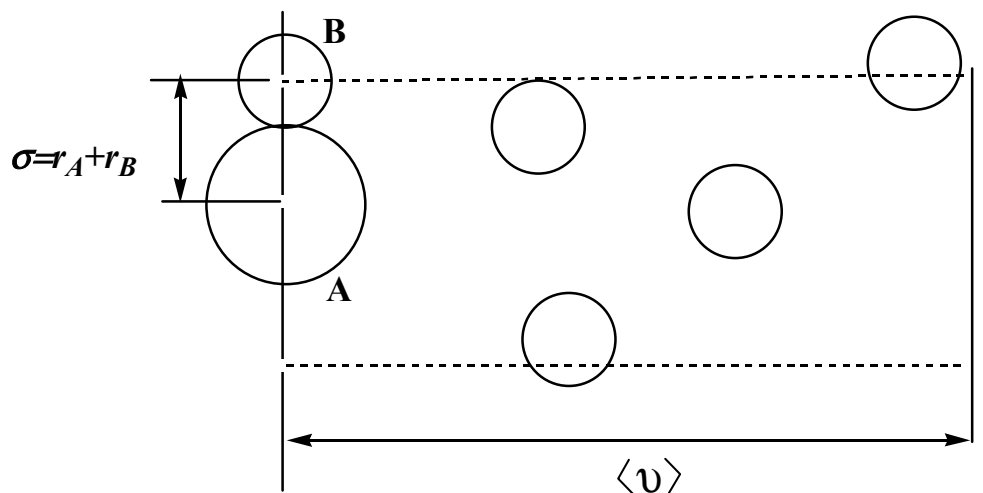


Рис.18. Модель столкновения молекул реагентов в реакции $A + B \rightarrow P$. В столкновениях с частицей **A** участвуют те молекулы вещества **B**, центры которых оказываются на границе и внутри цилиндра с радиусом основания σ . Крайняя правая молекула **B** в столкновении не участвует

Далее мы должны вычислить, сколько молекул вещества **B** будет находиться в этом объеме. Здесь затруднений не возникает, так как концентрация вещества **B** задана изначально. Количество молекул вещества **B** в объеме цилиндра и будет равно числу столкновений одной молекулы вещества **A** с молекулами вещества **B** за единицу времени.

Приведенный ход рассуждений предполагает, что в пространстве двигаются только частицы вещества **A**, а молекулы вещества **B** остаются неподвижными. Реально это невозможно, в движении находятся все молекулы. Высота цилиндра на рис.18 должна быть равна не среднеарифметической скорости вещества **A**, а среднеарифметической *относительной* скорости поступательного движения частиц **A** и **B** друг относительно друга.

Расчет относительной скорости становится возможным, если учесть, что скорости являются векторными величинами.

Относительная скорость молекул относительно друг друга с учетом их векторного характера равна:

$$\boxed{\vec{v}_{отн} = \vec{v}_A - \vec{v}_B} \quad (1.28)$$

Мы не можем знать направлений векторов скоростей отдельных частиц, а значит, не можем непосредственно вычислить эту разницу. Но мы можем определить модуль (численное значение) относительной скорости. Для этого возведем в квадрат обе стороны уравнения (1.28):

$$\boxed{\vec{v}_{отн}^2 = (\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2 = \vec{v}_A^2 + \vec{v}_B^2 - 2\vec{v}_A \cdot \vec{v}_B} \quad (1.29)$$

Учитывая то, что квадрат вектора равен скалярному произведению на самого себя, а скалярное произведение разных векторов есть произведение их модулей на косинус угла между ними, получаем

$$v_{отн}^2 = v_A^2 + v_B^2 - 2v_A \cdot v_B \cdot \cos \alpha . \quad (1.30)$$

Угол α между векторами $\vec{v}_A$ и $\vec{v}_B$ может принимать с равной вероятностью все значения от нуля до π . Это приводит к тому, что член $v_1 \cdot v_2 \cdot \cos \alpha$ при рассмотрении относительной скорости большего количества пар частиц **A** и **B** в уравнении (1.30) превращается в нуль, и модуль относительной скорости частиц **A** и **B** можно определить из уравнения

$$v_{отн} = (v_A^2 + v_B^2)^{1/2} \quad (1.31)$$

Переходя к среднеарифметическим скоростям, можно записать:

$$\langle v_{ар.отн} \rangle = (\langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle)^{1/2} , \quad (1.32)$$

или

$$\langle v_{ар.отн.} \rangle = \left[\frac{8k_B \cdot T}{\pi \cdot m_A} + \frac{8k_B \cdot T}{\pi \cdot m_B} \right]^{1/2} = \left[\frac{8k_B \cdot T}{\pi} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} . \quad (1.33)$$

Выражение:

$$\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \quad (1.34)$$

дает величину, обратную приведенной массе частиц **A** и **B**.

Знание среднеарифметической относительной скорости позволяет рассчитать количество столкновений частиц **A** с частицами **B** за единицу времени. Объем цилиндра (см. рис.18) при движении частицы **A** со среднеарифметической относительной скоростью $\langle v_{ар.отн.} \rangle$ за единицу времени составляет

$$V = \pi \cdot \sigma^2 \langle v_{ар.отн.} \rangle = \pi \cdot \sigma^2 \left[\frac{8k_B \cdot T}{\pi} \left(\frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right) \right]^{1/2} = \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} \quad (1.35)$$

В единице объема содержится n_B количество частиц. Отсюда следует, что число столкновений одной частицы **A** с частицами **B** в единицу времени равно:

$$\sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} n_B .$$

В 1 см^3 содержится n_A частиц **A**. Общее количество столкновений, которое претерпят частицы **A**, содержащиеся в 1 см^3 составляет

$$Z_{AB} = \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} n_A \cdot n_B \quad (1.36)$$

Величина Z_{AB} представляет собой число столкновений молекул вещества **A**, содержащихся в 1 см^3 , с молекулами вещества **B** за единицу времени. Точно такое же выражение можно получить,

если рассуждения вести изначально относительно частиц вещества **В**.

В рамках теории двойных столкновений мы исходим из того, что активными являются не все столкновения, а только те, энергия которых равна или превышает энергию активации. Распределение по энергии сталкивающихся частиц описываются тем же уравнением, что и распределение по энергии свободно движущихся частиц. С учетом этого число столкновений (Z'_{AB}) частиц вещества **А**, содержащихся в 1 см^3 , за единицу времени с молекулами вещества **В**, приводящими к акту химической реакции, равно

$$Z'_{AB} = Z_{AB} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}}. \quad (1.37)$$

Величина Z'_{AB} определяет убыль количества молекул вещества **А** в единице объема за единицу времени, обусловленную протеканием химической реакции, т.е. величина Z'_{AB} есть скорость реакции:

$$-\frac{dn_A}{dt} = Z'_{AB}. \quad (1.38)$$

С учетом уравнений (1.38), (1.37), (1.36) скорость исчезновения вещества **А** выражается уравнением

$$\boxed{-\frac{dn_A}{dt} = \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot n_A \cdot n_B} \quad (1.39)$$

Выражение (1.39) является основным уравнением теории двойных столкновений.

Обратим внимание на то, что теория двойных столкновений логически приводит к закону действующих масс: скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Впервые этот закон был сформулирован

норвежскими физикохимиками К.М. Гульдбергом (1736-1922гг.) и П. Вааге (1833-1900гг.) в работах 1864-1867 годов.

Константа скорости реакций, как уже указывалось выше, численно равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ. Отсюда величина константы скорости реакции в рамках теории двойных столкновений равна

$$k = \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1.40)$$

Размерность этой константы скорости:

$$[k] = \text{см}^3 / (\text{молекула} \cdot \text{с}) \quad (1.41)$$

(Квадратные скобки используют для обозначения размерности измеряемых величин).

Константы скорости реакций, измеренные в таких величинах, не всегда являются удобными величинами. В химии часто размерности измеряемых величин относят к молю вещества. Поэтому произведем некоторые преобразования полученного уравнения.

Энергия активации реакции, находящаяся в экспоненциальном члене уравнения (1.40), относится к системе, состоящей из двух сталкивающихся молекул веществ **A** и **B**. Для перевода энергии активации в мольные единицы произведем умножение на число Авогадро N_A и числителя, и знаменателя экспоненциального члена:

$$\frac{E}{k_B \cdot T} = \frac{E \cdot N_A}{k_B \cdot N_A \cdot T} \quad (1.42)$$

Учитывая, что

$$k_B \cdot N_A = R,$$

и введя обозначение

$$E \cdot N_A = E_A, \quad (1.43)$$

в результате получим

$$\frac{E}{k_B T} = \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (1.44)$$

В выражении (1.44) энергия активации E_A имеет размерность кал(или Дж)/моль.

Предэкспоненциальный множитель в уравнении (1.40)

$$Z = \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2}, \quad \frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}}, \quad (1.45)$$

равен числу столкновений между молекулами веществ **A** и **B** при условии, что в 1 см³ содержится по одной частице соединений **A** и **B**. Размерность величины Z при этом равна см³/(молекул·с). Для измерения предэкспоненциального множителя в единицах л/(моль·с) необходимо учесть, что 1 см³ равен 10⁻³ л и что для перевода в мольные единицы выражение (1.45) необходимо умножить на число Авогадро N_A :

$$Z = 10^{-3} \cdot N_A \cdot \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2}, \quad \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \quad (1.46)$$

В соответствии с произведенными преобразованиями величина константы скорости реакции определяется выражением

$$k = 10^{-3} \cdot N_A \cdot \sigma^2 \left[8\pi \cdot k_B \cdot T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \quad (1.47)$$

Величины Z в уравнениях (1.45(и (1.46) получили название *числа столкновений*. С учетом этой величины константу скорости реакции в рамках теории двойных столкновений можно выразить уравнением

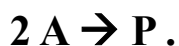
$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \quad (1.48)$$

Из сопоставления полученного уравнения (1.48) с эмпирическим уравнением Аррениуса (1.13) видно, что величина предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса равна числу столкновений в уравнении (1.48), экспоненциальные же члены совершенно одинаковы. Величина Z зависит от температуры, и здесь проявляется взаимосвязь соотношения (1.48) с модифицированным уравнением Аррениуса (1.17). Температурной зависимостью числа столкновений Z можно пренебречь, если определение параметров уравнения Аррениуса ведется из значений констант скоростей, определенных в узком температурном интервале, и этой зависимостью нельзя пренебречь, если температурный интервал определения констант скоростей становится широким.

Начиная рассмотрение теории двойных столкновений, мы отмечали, что она возникла как попытка понять физический смысл предэкспоненциального множителя в эмпирическом уравнении Аррениуса. Из теории двойных столкновений следует, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен числу столкновений.

В границах использованных представлений константа скорости реакции определяется двумя независимыми друг от друга факторами: числом столкновений и энергией активации превращения. Число столкновений зависит от трех факторов: величины $\pi \cdot \sigma^2$, называемой сечением реакции, температуры и масс сталкивающихся частиц.

Влияние последнего фактора на константы скорости реакций иллюстрирует следующий пример. Рассмотрим взаимодействие двух одинаковых частиц с образованием продукта реакции:



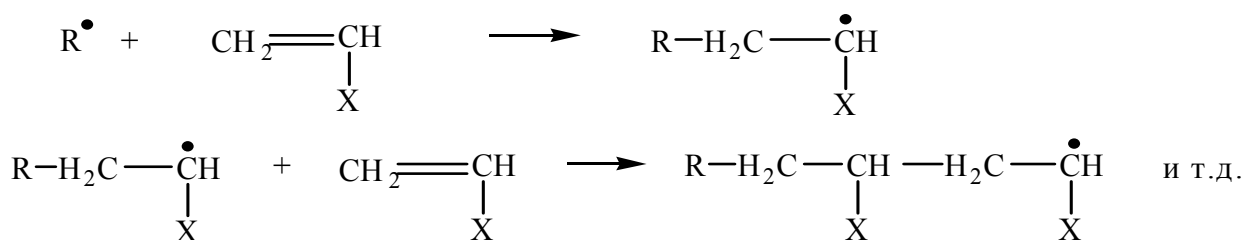
Пусть мы имеем серию однотипных превращений, когда реагенты будут отличаться своими массами, остальные же факторы, влияющие на величину константы скорости, будем считать неизменными. При таких посылках в соответствии с уравнением (1.47) различие в величинах констант скоростей в серии превращений будет обусловлено лишь отличиями в предэкспоненциальном множителе. Характер изменения предэкспоненциальных множителей показывают данные табл. 1.

Таблица 1

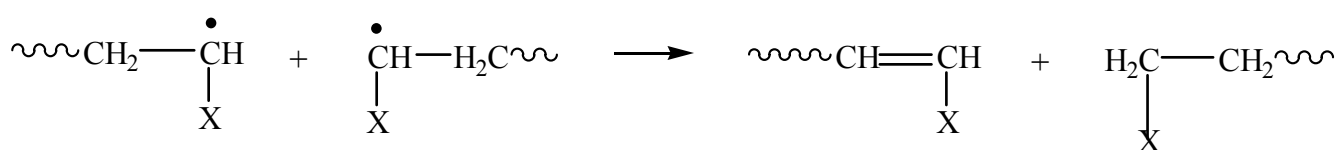
Относительные изменения предэкспоненциального множителя A_1/A_i в реакции $2A \rightarrow P$, обусловленное изменением масс m_A реагирующих частиц

m_A	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
A_1/A_i	1,00	$3,16 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$

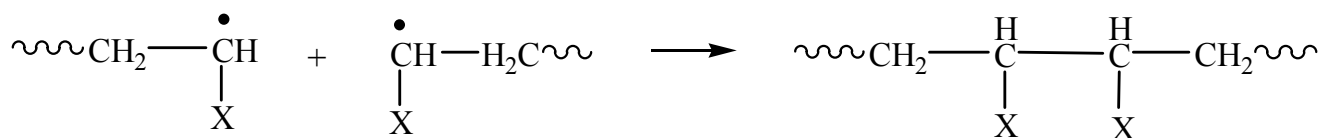
Из данных табл.1 следует, что константы скорости реакции при увеличении молекулярных масс с 10^2 до 10^6 уменьшаются в 100 раз. Подобного типа явления сопровождают радикальные реакции полимеризации. В ходе этих реакций под действием какого-либо радикального инициатора происходит рост цепи полимера:



С реакциями роста цепи конкурируют процессы диспропорционирования радикалов:

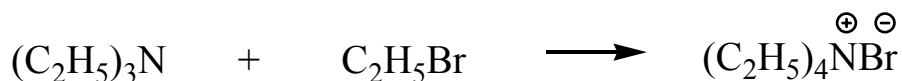


и рекомбинации

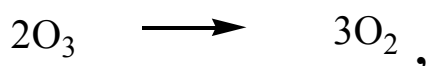


В ходе двух последних реакций исчезают свободные радикалы, поэтому их называют реакциями обрыва цепи радикальных превращений. В реакциях радикальной полимеризации экспериментально фиксируется уменьшение скоростей обрыва цепей радикальной полимеризации с увеличением молекулярной массы макрорадикалов.

Теория двойных столкновений на основе известных данных о реагирующих молекулах давала возможность экспериментально рассчитать величину предэкспоненциального множителя. Для большинства бимолекулярных реакций число столкновений (предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса) равен $10^{14}-10^{15} \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$. Однако оказалось, что совпадение экспериментальных и теоретически рассчитанных величин предэкспоненциальных множителей наблюдается лишь в редких случаях. Как правило, экспериментальные значения предэкспоненциальных множителей оказываются существенно ниже, чем теоретически рассчитанные. Встречаются случаи и обратного соотношения. Например, для реакции взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом



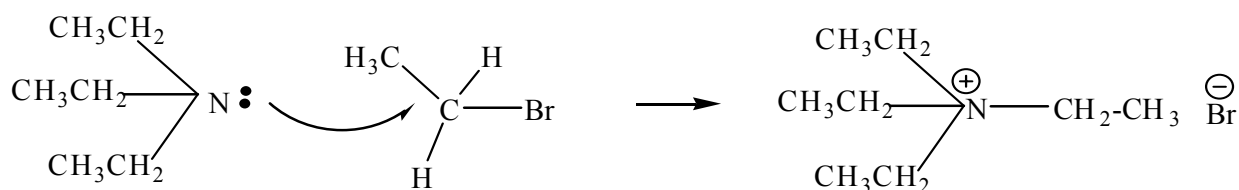
экспериментальная величина предэкспоненциального множителя A занижена по сравнению с теоретической в 10^{10} раз, а в реакции диспропорционирования озона



наоборот, завышена в 10^4 раз.

Заниженные значения экспериментальных величин предэкспоненциальных множителей теория двойных столкновений объясняет тем, что в химических реакциях необходимо учитывать стерический фактор (или вероятность столкновения) P .

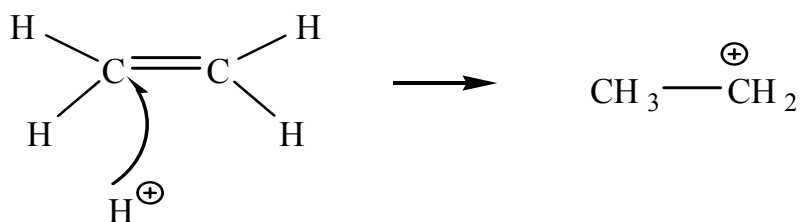
Введение фактора P основывалось на осознании того, что для протекания акта химического взаимодействия недостаточно столкновения молекул реагентов, кинетическая энергия которых равна или превосходит энергию активности превращения. Само столкновение должно быть таковым, что в ходе него должны сближаться центры молекул, между которыми протекает взаимодействие. Например, при реакции триэтиламина с бромистым этилом



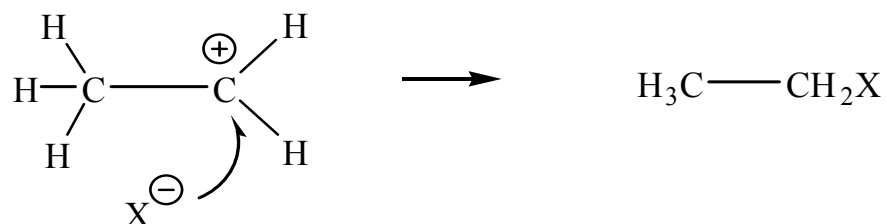
к акту химического взаимодействия ведет только атака атома азота триэтиламина на атом углерода метиленовой группы бромистого этила.

Очевидно, при наличии в молекулах реагирующих веществ множества других атомов вероятность именно такого столкновения достаточно низка.

Ионное присоединение галоидводородных кислот к непредельным соединениям протекает двухстадийно. На первой стадии протон атакует атом углерода двойной связи непредельного соединения, например:



На второй стадии анион кислоты присоединяется к катионному центру промежуточного продукта



И на первой, и на второй стадиях возможны столкновения молекул реагентов нерреакционными центрами, которые не будут приводить к химическому взаимодействию. К акту химической реакции будут приводить строго определенные столкновения из множества возможных.

С учетом последнего обстоятельства уравнение (1.48), вытекающее из теории двойных столкновений, выражают:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.49)$$

где P – стерический или вероятностный фактор, учитывающий возможность строго ориентированных столкновений.

Введение стерического фактора в рамках теории двойных столкновений не является решением возникшей проблемы. Рассмотренный выше математический аппарат этой теории не позволяет рассчитать величину стерического фактора. Более того, теория двойных столкновений не способна объяснить, почему в некоторых превращениях (например, в рассмотренной выше реакции диспропорционирования озона) стерический фактор существенно больше единицы.

* * *

Теория двойных столкновений дает качественное понимание того, как протекают реакции. Однако она не содержит посылок, позволяющих рассчитать энергию активации превращения. Расчет

предэкспоненциального множителя также оказался проблематичным. Поэтому потребовалось дальнейшее развитие представлений в этой области, что было сделано в рамках теории активированного комплекса.

1.7. Теория активированного комплекса

Теория двойных столкновений, давая определенную качественную картину элементарного акта химической реакции, столкнулась с трудностями при количественных расчетах. Дальнейшим развитием теории двойных столкновений стала теория активированного комплекса (теория переходного состояния, теория абсолютных скоростей реакций).

Теория двойных столкновений акцентировала внимание на том, что для протекания акта химической реакции необходимо столкновение молекул реагентов. Теория активированного комплекса это положение включает, но она дополнительно рассматривает вопрос, что же является результатом столкновения.

Основные положения теории активированного комплекса были впервые разработаны Эйрингом в 1935 г.

Эйринг Генри (1901-1981гг.) – американский физикохимик, известный специалист в области квантовой химии и химической кинетики.

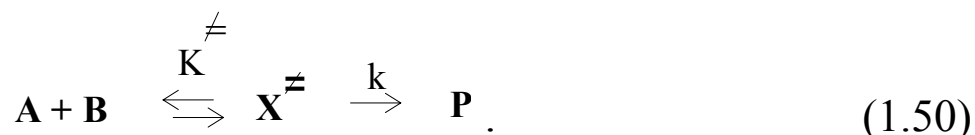
Практически одновременно с Эйрингом в данной области появились работы Эванса и Поляни (1935-1937гг.). Основные положения подхода Эйринга заключаются в следующем:

1. При столкновении молекул реагентов образуется активированный комплекс.
2. Активированный комплекс находится в состоянии равновесия с реагентами.

3. Продукты реакции образуются в результате распада активированного комплекса.

4. В ходе взаимодействия распределение Максвелла-Больцмана по энергиям не нарушается.

В соответствии с указанными посылками бимолекулярная реакция между частицами **A** и **B** выглядит следующим образом:



Под активированным комплексом понимают вполне определенное соединение, которое обладает своей структурой: характеризуется длинами связей, валентными углами, зарядами на атомах, орбиталями и т.д. Структура активированного комплекса (переходного состояния) является промежуточной между реагентами и продуктами реакции.

Энергетический профиль реакции (1.50) с учетом сделанных посылок представлен на рис.19. Активи-

рованный комплекс $X^\ddagger$ в соответствии с представлениями Эйринга находится в равновесии с реагентами даже тогда, когда вся реакция в целом является необратимой. Самой медленной стадией в схеме (1.50) является распад активированного комплекса на продукты реакции, образование же активированного комплекса из молекул реагентов и обратный распад предполагаются быстрыми реакциями. Отметим важное различие в подходах к описанию

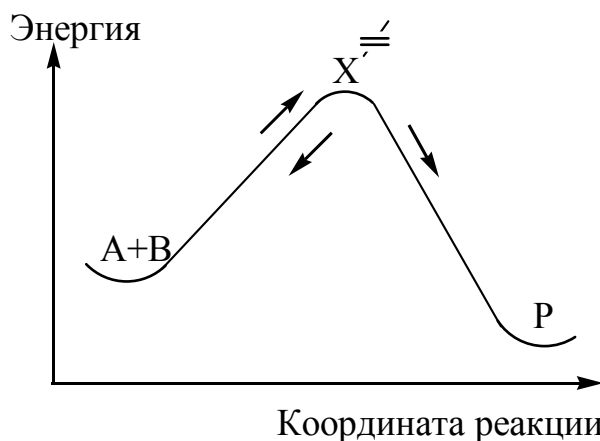


Рис.19. Энергетический профиль реакции $A+B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow P$ в рамках теории активированного комплекса

реакционной способности в теориях двойных столкновений и активированного комплекса.

Теория двойных столкновений предполагает, что для протекания химической реакции необходимо ориентированное определенным образом столкновение частиц с энергией, равной или превосходящей энергию активации. При этом не обсуждаются вопросы о том, откуда появился энергетический барьер реакции, как происходит трансформация структуры реагентов при их переходе в продукты реакции.

Теория активированного комплекса исходит из того, что на вершине энергетического профиля реакции находится переходное состояние (активированный комплекс) с вполне определенной структурой. Последнее обстоятельство, как это будет показано ниже, принципиально позволяет определить природу и высоту энергетического барьера реакции и саму структуру переходного состояния.

Наличие равновесия в схеме (1.50) позволяет выразить константу равновесия первой стадии следующим образом:

$$K^{\ddagger} = \frac{[X^{\ddagger}]}{[A] \cdot [B]}, \quad (1.51)$$

откуда

$$[X^{\ddagger}] = K^{\ddagger} \cdot [A] \cdot [B]. \quad (1.52)$$

Скорость образования продукта реакции в соответствии со схемой (1.50) равна

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [X^{\ddagger}] = k \cdot K^{\ddagger} \cdot [A] \cdot [B]. \quad (1.53)$$

С позиций термодинамики равновесие на первой стадии реакции (1.50) устанавливается тогда, когда химические потенциалы реагентов **A** и **B** становятся равными химическому потенциалу активированного комплекса **X[‡]**:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_{X^\#} . \quad (1.54)$$

Химический потенциал есть первая частная производная от функций состояния по количеству вещества:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_k} , \quad (1.55)$$

где F и G - свободные энергии Гельмгольца и Гиббса.

Дальнейшие умозаключения в теории активированного комплекса базируются на аппарате статистической термодинамики, которая позволяет вывести макроскопические свойства веществ исходя из микроскопических свойств частиц, составляющих это вещество. Статистическая термодинамика опирается на молекулярно-кинетическую теорию и в своей основе рассматривает различные формы движений молекулы как в целом, так и внутри молекулы.

Важное значение в статистической термодинамике имеют статистические суммы состояний. Если частица может находиться в ряде состояний, которые имеют энергии $E_1, E_2, E_2, \dots, E_n$, то статистическая сумма состояний Q определяется выражением

$$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} . \quad (1.56)$$

Уравнение (1.56) определяет статистическую сумму, относящуюся к *одной* молекуле.

Энергия молекулы складывается из энергий поступательной, вращательной, колебательной форм движения и энергий электронов:

$$E_{\text{общ.}} = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вращ.}} + E_{\text{колеб.}} + E_{\text{эл.}} \quad (1.57)$$

Каждая их форм движения имеет свое распределение по энергиям, т.е. каждую форму движения отдельной молекулы можно

характеризовать своей статистической суммой состояний: $q_{\text{поступ.}}$, $q_{\text{вращ.}}$, $q_{\text{колеб.}}$, $q_{\text{эл.}}$.

Общая статистическая сумма состояний по всем формам движения, которая называется большой статистической суммой, определяется в соответствии с уравнением

$$Q = q_{\text{поступ.}} \cdot q_{\text{вращ.}} \cdot q_{\text{колеб.}} \cdot q_{\text{эл.}} \quad (1.58)$$

Величина Q в уравнении (1.58) является большой статистической суммой состояний, величины же q_i называются малыми статистическими суммами. Малые статистические суммы можно рассчитать исходя из известных свойств молекул.

При вычислении поступательной статистической суммы учитывается следующее: если частица с массой m движется в объеме v , то ее движение в пространстве можно представить как сумму независимых друг от друга движений по трем осям координат, причем все они равновероятны. В соответствии с этим поступательная статистическая сумма вычисляется по уравнениям

$$q_{\text{поступ.}} = q_x \cdot q_y \cdot q_z \quad , \quad (1.59)$$

$$q_x = q_y = q_z \quad ,$$

$$q_{\text{поступ.}} = q_i^3 \quad . \quad (1.60)$$

В ходе наших рассуждений мы фактически отмечаем, что поступательное движение характеризуется тремя степенями свободы. Под числом степеней свободы молекул понимают количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы в пространстве. Если молекула содержит N атомов, то число степеней свободы равно величине $3N$ (положение каждого атома молекулы в пространстве характеризуется тремя координатами). Поступательное движение молекулы рассматривается как движение центра массы. Положение центра массы в пространстве однозначно определяется

в декартовой системе координат с помощью координат x , y , z . Отсюда следует, что любая молекула независимо от количества атомов в ней обладает тремя поступательными степенями свободы.

Поступательная статистическая сумма состояний вычисляется в соответствии с уравнением

$$q_{\text{пост.}} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot v \quad (1.61),$$

где m – масса молекулы, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, v – объем, в котором движется молекула. Величина $q_{\text{пост.}}$ является безразмерной.

Одноатомные молекулы не обладают вращательными степенями свободы. Центр одноатомной молекулы можно поместить в начало координат, которое и будет определять его положение в пространстве. Соответственно для одноатомных молекул отсутствует вращательная сумма состояний.

Двухатомные молекулы обладают двумя вращательными состояниями свободы. Центр масс двухатомной молекулы можно поместить в начало координат (рис.20). При вращении вокруг оси y координаты атомов не меняются. Молекулу можно вращать в плоскостях zy и xu . При таком вращении меняются все три координаты. Но независимыми являются только две, поскольку между координатами точек и межатомным расстоянием l существует соотношение:

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2. \quad (1.62)$$

Вращательная сумма состояний двухатомных молекул в приближении жесткого ротатора выражается уравнением (1.63):

$$q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi \cdot I \cdot k_B \cdot T}{\sigma \cdot h^2}, \quad (1.63)$$

где I – момент инерции, σ – число симметрии.

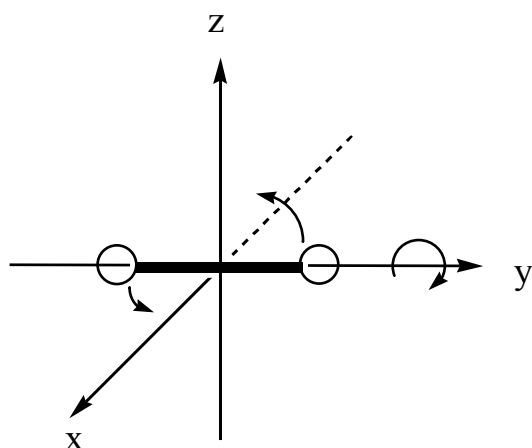


Рис.20. Вращение двухатомной молекулы в декартовой системе координат

Число симметрии σ показывает, сколько раз молекула при вращении на 360° даст состояния, идентичные исходному. Вращение несимметричной молекулы (см. рис.20) приведет к совпадению с исходными состояниями при вращении на 360° один раз. Число симметрии для таких молекул равно единице.

Вращение симметричной молекулы (например, H_2 , Cl_2) будет приводить при повороте на 180° к состояниям, полностью совпадающим с исходным. При повороте на 360° таких состояний будет два. Соответственно число симметрии таких молекул равно двум.

Приближение жесткого ротатора означает, что длина связи между атомами не меняется при вращении молекулы.

Уравнение (1.63) позволяет рассчитать вращательную сумму состояний при высоких температурах. При пониженных температурах расчет вращательных сумм состояний ведется по другим формулам, которые рассматриваются в руководствах по статистической термодинамике.

Вращательные суммы многоатомных жестких линейных молекул (например, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ и т.д.) рассчитывают точно так же как и двухатомных.

В общем случае многоатомных молекул их центр масс помещают в начало координат и рассматривают вращение молекулы относительно отдельных осей (x , y , z). Расчет

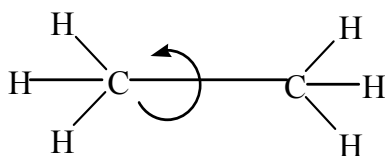
вращательной суммы состояний в этом случае ведется в соответствии с уравнением

$$q'_{\text{вращ}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_x \sigma_y \sigma_z} \left(\frac{8\pi^2 I_x k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{8\pi^2 I_y k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{8\pi^2 I_z k_B T}{h^2} \right)^{1/2}, \quad (1.64)$$

где σ_x , σ_y , σ_z – числа симметрии, определяемые из характера вращения молекул вокруг осей x , y , z ; I_x , I_y , I_z – моменты инерции молекулы при вращении вокруг осей x , y , z .

Отметим, что расчет моментов инерции молекул требует знаний точной геометрии молекулы. Многоатомные молекулы в общем случае обладают уже тремя вращательными степенями свободы.

Выше мы рассматривали вращательное движение молекул как единого целого. Однако в сложных молекулах становится возможным вращение одних фрагментов относительно других. Например, в молекуле этана одна метильная группа может вращаться относительно другой вокруг простой связи:



Поэтому появляются дополнительные степени свободы, относящиеся к внутреннему вращению, и соответственно дополнительные вращательные суммы состояний.

Вращающиеся группы в статистической термодинамике называют волчками. Достаточно просто статистическая сумма по внутренним вращательным состояниям вычисляется только в случае свободного вращения симметричных волчков. Вращение считается свободным, если оно не связано с преодолением каких-либо энергетических барьеров. Симметричными являются такие волчки, когда центр инерции группы лежит на оси вращения.

Статистическая сумма внутреннего вращения в этом случае выражается формулой

$$q_{\text{своб.вращ.}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_i} \left(\frac{8\pi \cdot I^* \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^{1/2}, \quad (1.65)$$

где I^* - момент инерции вращающейся группы, σ_i - число симметрии волчка.

Вращение одной группы относительно другой характеризуется одной степенью свободы.

Статистические суммы по вращательным состояниям в случае несимметричных волчков при заторможенном вращении рассчитываются с использованием специальных методов, которые рассматриваются в курсах по статистической термодинамике.

Таким образом, вращательная сумма состояний является сложной величиной: она учитывает вращение молекулы как единого целого (этим состояниям соответствует статистическая сумма $q'_{\text{вращ.}}$) и вращение отдельных фрагментов молекулы вокруг связей внутри молекулы (обозначим соответствующую статистическую сумму $q_{\text{внут.вращ.}}$). Статистическая сумма по вращательным состояниям, которая учитывает оба вида вращения, определяется в соответствии с формулой

$$q_{\text{вращ.}} = q'_{\text{вращ.}} \cdot q_{\text{внутр.вращ.}} \quad (1.66)$$

Вращающихся групп (волчков) в молекуле может быть несколько. В этом случае расчет полной статистической суммы по вращательным состояниям требует учета поведения всех волчков:

$$q_{\text{вращ.}} = q'_{\text{вращ.}} \cdot \prod_i q_{\text{внутр.вращ.}} \quad (1.67)$$

Расчет статистических сумм по колебательным состояниям требует определения количества состояний свободы, приходящимся на эти движения. Как уже указывалось выше,

молекула из N атомов в целом обладает $3N$ состояниями свободы. Поступательное движение характеризуется тремя степенями свободы. Вращательное движение молекулы как единого целого для своей характеристики требует еще три (для линейных молекул - две) степени свободы. Каждый атомик внутри молекулы требует одну степень свободы. Отсюда количество степеней свободы, приходящееся на колебательные движения (n) будет равно

$$n = 3N - 6(5) - t, \quad (1.68)$$

где t – количество атомов внутри молекулы.

Каждое колебательное движение требует одну степень свободы. Уравнение (1.68) определяет количество нормальных колебаний в молекуле. Нормальными называют такие колебания, когда под действием кванта энергии осуществляются переходы из основного состояния в первое возбужденное колебательное состояние.

Таблица 2

Типы колебаний в молекуле углекислого газа $O=C=O$

Тип колебаний	Характер движения атомов	Экспериментальное обнаружение
Симметричное валентное колебание		В спектрах комбинационного рассеяния (КРС) – полоса поглощения при 1388 см^{-1}
Антисимметричное валентное колебание		В инфракрасных спектрах (ИКС) – полоса поглощения при 2349 см^{-1}
Деформационные колебания (Два колебания: одно - в плоскости листа, другое - в плоскости перпендикулярной листу)		В спектрах ИК – полоса поглощения при 667 см^{-1}

Применение уравнения (1.68) для определения количества и типа колебательных движений рассмотрим на примере молекулы углекислого газа CO_2 . Молекула CO_2 линейная, содержит три атома, следовательно, количество колебательных степеней свободы для нее равно

$$n = 3 \cdot 3 - 5 = 4.$$

В табл.2 приведены типы колебаний в молекуле CO_2 .

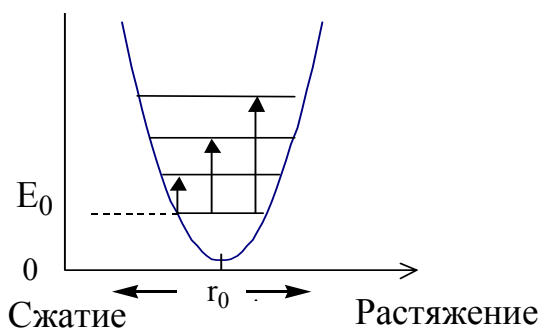


Рис.21. Изменение потенциальной энергии (E) гармонического осциллятора в зависимости от амплитуды колебания. r_0 - равновесная длина между атомами. E_0 - энергия колебательного уровня при 0 К (нулевой колебательный уровень). Показаны переходы с нулевого на другие колебательные уровни

Обычно колебания связанных друг с другом атомов рассматривают в приближении гармонического осциллятора. Осциллятором называют колеблющуюся систему. Гармоническим называют такой осциллятор, у которого потенциальная энергия пропорциональна квадрату отклонения от положения равновесия. Зависимость энергии системы от амплитуды колебания при этом выражается параболой (рис.21).

Взаимосвязь частоты колебания валентно связанных атомов от масс атомов в приближении гармонического осциллятора описывается уравнением

$$\nu = \frac{1}{2\pi \cdot C} \sqrt{\frac{k}{m^*}}, \quad (1.69)$$

где ν – частота колебания; C – скорость света; m^* - приведенная масса атомов, участвующих в колебании; k – силовая постоянная.

Силовая постоянная k в уравнении (1.69) характеризует прочность связи. Чем прочнее связь, тем больше силовая постоянная, и тем больше частота колебания. С увеличением масс атомов частота колебания гармонического осциллятора уменьшается.

Статистическая сумма для отдельной колебательной степени свободы описывается уравнением

$$q_{\text{колеб.}(1)} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (1.70)$$

Полная колебательная сумма по состояниям будет выражена уравнением

$$q_{\text{колеб.}} = \prod_i q_{\text{колеб.}(i)}. \quad (1.71)$$

Количество сомножителей в первой части уравнения (1.71) определяется выражением (1.68).

Уравнение (1.70) при частоте, стремящейся к нулю, приобретает вид

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \frac{k_B \cdot T}{h\nu}. \quad (1.72)$$

Уравнение (1.72) дает статистическую колебательную сумму для случая слабо связанных друг с другом атомов.

Статистическую сумму по электронным состояниям $q_{\text{эл.}}$ определяют непосредственно суммированием в соответствии с уравнением (1.56). При этом электронная энергия основного состояния принимается равной нулю, энергии возбужденных состояний (их появление может быть обусловлено переходами электронов с занятых орбиталей на свободные) отсчитывают от этого уровня. Статистическая сумма по электронным состояниям

при этом вычисляется в соответствии с формулой

$$q_{\text{эл.}} = 1 + e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots, \quad (1.73)$$

где $E_1, E_2 \dots$ - энергии возбужденных состояний.

При обычных температурах электронные переходы не осуществляются, поэтому возбужденные состояния отсутствуют. В этих случаях $q_{\text{эл.}} = 1$.

Может оказаться, что основному электронному состоянию соответствует несколько электронных структур соединения. Такие случаи наблюдаются, если в соединениях имеются неспаренные электроны. Например, метильный радикал $\text{CH}_3^\bullet$ содержит неспаренный электрон, спин которого может принимать два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Существуют два вида метильных радикалов с различными электронными состояниями. Одно состояние характеризуется неспаренным электроном с правым вращением, другое – с левым вращением. Энергии этих состояний в обычных условиях не различаются. Для такого случая статистическая сумма по электронным состояниям равна двум (состояние дважды вырождено).

В общем случае статистическая сумма по электронным состояниям зависит только от степени вырождения основного состояния и оно определяется формулой

$$q_{\text{эл.}} = 2s + 1, \quad (1.74)$$

где s – суммарный спин соединения.

Приведенные выше выражения позволяют вычислить статистические суммы по состояниям для отдельных молекул в соответствии с уравнением (1.58).

Следующим важным положением статистической термодинамики является расчет статистической суммы по

состояниям совокупности молекул. Если мы рассматриваем N молекул газа, то их статистическая сумма Z равна

$$Z = \frac{Q^N}{N!} \quad (1.75)$$

где Q – большая статистическая сумма отдельной молекулы, N – количество молекул.

Факториал $N!$ рассчитывается по формуле Стирлинга:

$$N! = e^{-N} \cdot N^N \quad (1.76)$$

С учетом выражения (1.76) статистическая сумма совокупности N молекул вычисляется по формуле

$$Z = \left(\frac{Q \cdot e}{N} \right)^N \quad (1.77)$$

В статистических суммах по состояниям не надо искать простого физического смысла. Важнейшее их значение заключается в том, что через них выражаются все термодинамические функции. В частности, свободная энергия Гельмгольца совокупности N молекул вещества определяется по уравнению

$$F = N \cdot \varepsilon^0 - k_B \cdot T \cdot \ln Z = N \cdot \varepsilon^0 - k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{Q \cdot e}{N} \right)^N \quad (1.78)$$

Величина ε^0 в этом уравнении является энергией молекулы при 0 К. С понижением температуры прекращаются поступательные, вращательные движения молекул. Но даже при 0 К сохраняются нулевые колебания атомов в молекуле (рис.1.21) и движение электронов на орбиталях. Величина ε^0 является внутренней энергией одной молекулы при 0 К. Она служит точкой отсчета, относительно которой ведутся дальнейшие расчеты.

Химический потенциал, как указывалось выше, можно определить как первую производную свободной энергии Гельмгольца по количеству вещества (уравнение 1.55). Количество вещества в химии обычно выражают в молях. Если в системе

имеется N молекул вещества, то количество его молей будет равно величине

$$n = \frac{N}{N_A} \quad , \quad (1.79)$$

где N_A – число Авогадро.

Так как
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} \quad , \quad (1.80)$$

то
$$\mu = N_A \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad . \quad (1.81)$$

С учетом уравнения (1.81) рассчитаем химический потенциал. С этой целью уравнение (1.78) представим в виде

$$F = N\varepsilon^0 - k_B \cdot T \cdot N \cdot \ln Q - k_B \cdot T \cdot N + k_B \cdot T \cdot N \cdot \ln N \quad ,$$

отсюда

$$\mu = N_A \cdot \varepsilon^0 - R \cdot T \cdot \ln \frac{Q}{N} \quad . \quad (1.82)$$

Величина $N_A \cdot \varepsilon^0$ в уравнении (1.82) представляет собой мольную внутреннюю энергию вещества при 0 К:

$$N_A \cdot \varepsilon^0 = U_0^0 \quad . \quad (1.83)$$

Далее примем следующее условие: количество частиц N находится в объеме v . С учетом этого условия и уравнения (1.83) преобразуем выражение (1.82):

$$\mu = U_0^0 - RT \cdot \ln \frac{Q \cdot N_A \cdot v}{N \cdot N_A \cdot v} = U_0^0 - RT \cdot \ln \frac{Q}{N_A \cdot v} + RT \cdot \ln \frac{N}{N_A \cdot v} \quad . \quad (1.84)$$

Выражения (1.82) и (1.84) идентичны друг другу.

Отношение $\frac{N}{N_A \cdot v}$ дает количество молей вещества, находящихся в единице объема, т.е. эта величина есть мольная концентрация:

$$\frac{N}{N_A \cdot v} = C \quad .$$

Тогда

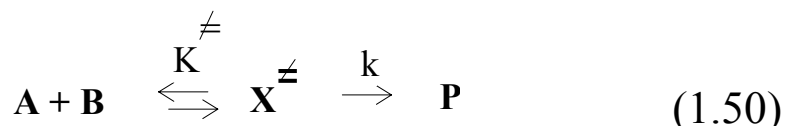
$$\mu = U_0^0 - RT \cdot \ln \frac{Q}{N_A \cdot v} + RT \cdot \ln C . \quad (1.85)$$

В результате мы получим важное уравнение (1.85), которое связывает химический потенциал вещества с его большой статистической суммой и концентрацией. Отметим, что член

$$\frac{Q}{N_A \cdot v}$$

в уравнении (1.85) в конечном итоге не содержит величину v , так как поступательная статистическая сумма (уравнение 1.61), входящая в Q , также содержит член v .

Уравнение (1.85) позволяет рассчитать константу равновесия реакции



Константа равновесия $K^\ddagger$ может быть выражена уравнением

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} , \quad (1.51)$$

где $[A]$, $[B]$, $[X^\ddagger]$ – текущие концентрации.

В состоянии равновесия химические потенциалы переходного состояния и реагентов равны:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_{X^\ddagger} . \quad (1.53)$$

Будем полагать, что реакция проводится при постоянном объеме v и постоянной температуре T .

В соответствии с уравнением (1.85) химический потенциал переходного состояния $\mu^\ddagger$ равен

$$\mu^\ddagger = U_0^{0\ddagger} - RT \cdot \ln \frac{Q^\ddagger}{N_A \cdot v} + RT \cdot \ln [X^\ddagger] , \quad (1.86)$$

где $U_0^{0\ddagger}$ – мольная внутренняя энергия при 0 К переходного состояния; $[X^\ddagger]$ – текущая равновесная концентрация активирован-

ного комплекса.

Суммы химических потенциалов реагентов **A** и **B** равны

$$\mu_A + \mu_B = (U_{0A}^0 + U_{0B}^0) - RT \cdot \ln \frac{Q_A \cdot Q_B}{N_A^2 \cdot v^2} + RT \cdot \ln[A] \cdot [B] . \quad (1.87)$$

В соответствии с уравнением (1.53) получаем

$$(U_{0A}^0 + U_{0B}^0) - RT \cdot \ln \frac{Q_A \cdot Q_B}{N_A^2 \cdot v^2} + RT \cdot \ln[A][B] = U_0^{0\neq} - RT \ln \frac{Q^\neq}{N_A \cdot v} + RT \cdot \ln[X^\neq] , \quad (1.88)$$

откуда

$$-\frac{\Delta U_0^{0\neq}}{RT} + \ln \frac{Q^\neq / N_A \cdot v}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot v^2} = \ln \frac{[X^\neq]}{[A][B]} , \quad (1.89)$$

где величина $\Delta U_0^{0\neq} = U_0^{0\neq} - (U_{0A}^0 + U_{0B}^0)$ есть разница во внутренних энергиях переходного состояния и реагентов при 0 К.

Потенцирование (процедура, обратная логарифмированию) уравнения (1.89) приводит к выражению

$$\frac{Q^\neq / N_A \cdot v}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot v^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0^{0\neq}}{RT}} = \frac{[X^\neq]}{[A] \cdot [B]} = K^\neq . \quad (1.90)$$

Преобразуем уравнение (1.90):

$$[X^\neq] = \frac{Q^\neq / N_A \cdot v}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot v^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0^{0\neq}}{RT}} [A] \cdot [B] . \quad (1.91)$$

Далее исключим из большой статистической суммы переходного состояния множитель для колебательной степени свободы с частотой, стремящейся к нулю (уравнение 1.72), и введем новые обозначения:

$$Q^\neq = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu} Q_\neq . \quad (1.92)$$

Выше отмечалось, что данное колебательное состояние характерно для слабых связей. Это состояние по своей логике характеризует

вновь образующиеся химические связи в переходном состоянии. С учетом уравнения (1.92) получаем

$$[X^\ddagger] = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu} \cdot \frac{Q_\ddagger / N_A \cdot \nu}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot \nu^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0^{\ddagger}}{RT}} [A] \cdot [B] ,$$

$$\nu[X^\ddagger] = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_\ddagger / N_A \cdot \nu}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot \nu^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0^{\ddagger}}{RT}} [A] \cdot [B] . \quad (1.93)$$

Теория активированного комплекса рассматривает скорость образования продукта реакции (схема 1.50) как переход активированных комплексов в продукты с частотой ν . Произведение $\nu[X^\ddagger]$ есть скорость реакции:

$$\frac{d[P]}{dt} = \nu[X^\ddagger] = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_\ddagger N_A \cdot \nu}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot \nu^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0^{\ddagger}}{RT}} [A] \cdot [B] , \quad (1.94)$$

откуда константа скорости химической реакции в рамках теории активированного комплекса равна

$$\kappa = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_\ddagger / N_A \cdot \nu}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot \nu^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0^{\ddagger}}{RT}} \quad (1.95)$$

Уравнение (1.95) представляет собой основное уравнение теории активированного комплекса.

Статистическая сумма по состояниям переходного состояния в уравнении (1.95) отличается от статистических сумм обычных молекул тем, что у активированного комплекса количество колебательных степеней свободы на единицу меньше, чем у обычных молекул.

Уравнение (1.95) позволяет более четко уяснить различие в подходах теории двойных столкновений и активированного комплекса. Теория активированного комплекса дает ясные

представления о природе энергетического барьера на пути реакции. Он представляет собой изменение нулевой внутренней энергии при переходе от реагентов к переходному состоянию.

Теория двойных столкновений рассматривает только поступательные движения. Теория активированного комплекса, кроме поступательных форм движения, рассматривает вращательные, колебательные, электронные формы движения. Величина $P \cdot Z$, вытекающая из теории двойных столкновений, равна предэкспоненциальному множителю в уравнении (1.95):

$$P \cdot Z = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{\neq} / N_A \cdot v}{Q_A \cdot Q_B / N_A^2 \cdot v^2} \quad (1.96)$$

Рассматривая теорию двойных столкновений, мы отмечали, что она не позволяет рассчитать вероятностный фактор. Отсюда становится невозможным определить теоретически величину предэкспоненциального множителя. Указанная проблема отсутствует в теории активированного комплекса. Если известны структуры реагентов и переходного состояния, то становится возможным точный расчет предэкспоненциального множителя. Многочисленные данные действительно подтверждают высказанное положение.

В уравнении (1.95) температура присутствует не только в множителе kT/h , но и в статистических суммах, которые присутствуют как в числителе, так и в знаменателе. Если из статистических сумм извлечь все температурные члены, то можно получить уравнение

$$k = a T^n e^{-\frac{\Delta U_0^{0\neq}}{RT}}, \quad (1.97)$$

где a — величина всех температурно-независимых членов в уравнении (1.95).

Численное значение n в уравнении (1.97) зависит от вида сумм состояний. Принципиально уравнение (1.97) совпадает с модифицированным уравнением Аррениуса.

Рассмотрим, как будут отличаться энергии активации реакции, определяемые экспериментально из простого уравнения Аррениуса и из уравнения (1.97). Для этого продифференцируем по температуре логарифмическую форму простого уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{эксн.}}}{RT} ,$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_{\text{эксн.}}}{RT^2} . \quad (1.98)$$

Проведем аналогичную процедуру с уравнением (1.97):

$$\ln k = \ln a + n \ln T - \frac{\Delta U_0^{0\neq}}{RT} ,$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{n}{T} + \frac{\Delta U_0^{0\neq}}{RT^2} = \frac{nRT + \Delta U_0^{0\neq}}{RT^2} . \quad (1.99)$$

Из сопоставления уравнений (1.98) и (1.99) видно, что экспериментальная энергия активации, определяемая из простого уравнения Аррениуса, отличается от нулевой энергии активации на величину ($n \cdot RT$):

$$E_{\text{эксн.}} = \Delta U_0^{0\neq} + n \cdot R \cdot T . \quad (1.100)$$

Если n равно единице, то при обычных температурах это различие составит около 0,6 ккал/моль, что, как правило, находится в пределах экспериментальных погрешностей.

Уравнение (1.95) можно представить в виде

$$\kappa = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_{\neq} , \quad (1.101)$$

где

$$K_{\neq} = \frac{Q_{\neq} / N_A \cdot v}{Q_A \cdot Q_B \cdot N_A^2 \cdot v^2} \cdot e^{-\frac{\Delta U^{\neq}}{RT}}. \quad (1.102)$$

Константа равновесия, определяемая уравнением (1.102), отличается от константы равновесия, вычисляемой в соответствии с выражением (1.90) тем, что при расчете $K_{\neq}$ изъята из статистической суммы переходного состояния одна колебательная степень движения.

Константу равновесия $K_{\neq}$ можно выразить через изменение свободной энергии Гиббса:

$$K_{\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}}, \quad (1.103)$$

где $\Delta G^{\neq} = G^{\neq} - (G_A + G_B)$ – различие в свободных энергиях Гиббса переходного состояния и реагентов.

С учетом соотношения (1.103) константу скорости реакции из уравнения (1.101) можно представить выражением

$$K = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta G^{\neq}}{R}} \quad (1.104)$$

Из уравнения (1.104) следует важный вывод: энергетический барьер реакции на пути превращения является свободно-энергетическим.

Поскольку изменение энергии Гиббса связано с изменениями энтальпии и энтропии:

$$\Delta G^{\neq} = H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}, \quad (1.105)$$

то уравнение (1.104) можно представить в виде

$$K = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}, \quad (1.106)$$

Соотношение (1.106) получило название уравнения Эйринга и Винн-Джонсона, поскольку впервые оно было получено этими авторами (1936 г.). Это уравнение называют также термодинамической формой основного уравнения (1.95) теории активированного комплекса.

В уравнении (1.106) энтальпия активации $\Delta H^\ddagger$ есть различие в энтальпиях переходного состояния и реагентов:

$$\Delta H^\ddagger = H^\ddagger - (H_A + H_B).$$

Энтропия же активации представляет различия в энтропиях переходного состояния и реагентов:

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - (S_A + S_B).$$

Величина $\Delta H^\ddagger$ имеет смысл энергии активации. Если уравнение (1.106) прологарифмировать, а затем продифференцировать по температуре, то получим

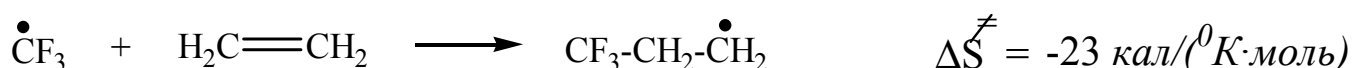
$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{R \cdot T + \Delta H^\ddagger}{R \cdot T^2}. \quad (1.107)$$

Сопоставляя это выражение с уравнением (1.98), приходим к выводу, что энергия активации, определяемая из простого уравнения Аррениуса, и энтальпия активации связаны соотношением

$$E_{\text{экс.}} = \Delta H^\ddagger + R \cdot T. \quad (1.108)$$

Из уравнения (1.106) видно, что отрицательные величины энтропии активации способствуют уменьшению констант скоростей. Такая ситуация реализуется, например, когда из двух молекул образуется одна молекула. В переходном состоянии такой реакции уже образованы частично новые связи. Молекулы реагентов имеют шесть поступательных степеней свободы (каждая молекула движется в пространстве независимо от другой), шесть

вращательных степеней свободы. Переходное состояние уже имеет три поступательных и три вращательных степени свободы, т.е. при переходе от реагентов к переходному состоянию происходит потеря шести степеней свободы. Это явление обуславливает отрицательные величины энтропии активации. Примерами таких реакций могут служить процессы радикального присоединения к двойным связям. Так, для реакции присоединения трифторметильного радикала к этилену:

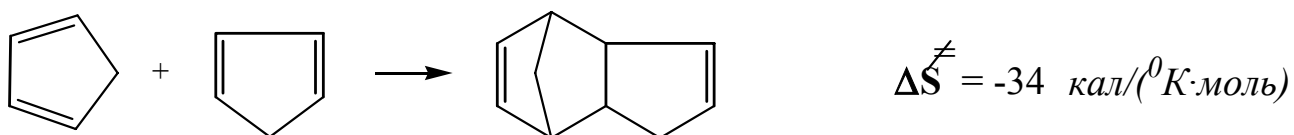


энтропия активации составляет минус 23 кал/(⁰К·моль). Для реакции же присоединения изопропильного радикала к этилену:



энтропия активации равна минус 28 кал/(⁰К·моль).

Большие отрицательные величины энтропии активации характерны для реакции диенового синтеза:

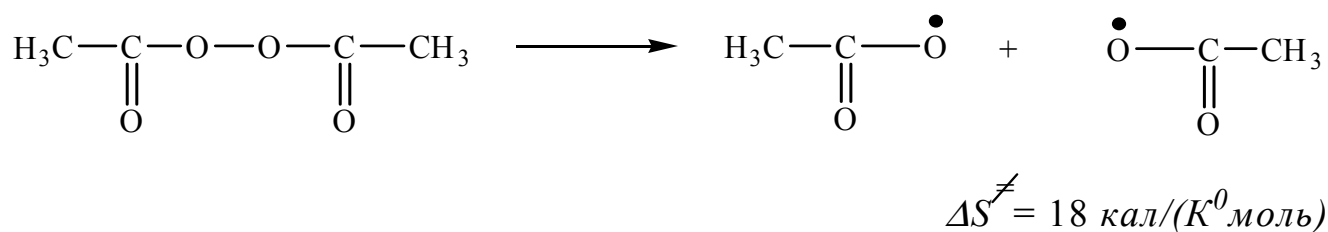


В тех случаях, когда из одной молекулы в ходе реакции образуется несколько частиц, наблюдаются либо близкие к нулю, либо положительные значения энтропии активации. В переходном состоянии этих реакций возбуждаются колебательные степени свободы, способствующие распаду. Распад бромистого этила при повышенных температурах на этильный радикал и атом брома



характеризуется энтропией активации минус 0,6 кал/(⁰К·моль).

Для распада пероксида ацетила на два радикала величина энтропии активации достигает 18 кал/(°К·моль):



* * *

Из теории активированного комплекса следует, что полный теоретический расчет констант скоростей химических реакций возможен тогда, когда известны структуры реагентов и переходного состояния, а также их энергии. Переходные состояния в свободном виде неизолируемы, время их жизни составляет около 10^{-13} секунд. Поэтому определение параметров активированных комплексов возможно лишь расчетными методами. Для этих целей используется аппарат квантовой химии. В основе определения структур и энергий переходных состояний находится построение поверхностей потенциальных энергий химических реакций.

1.8. Поверхности потенциальных энергий химических реакций

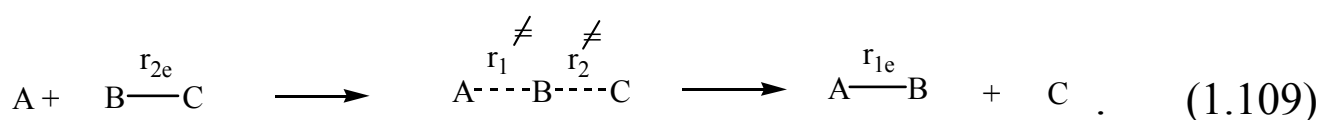
Построение поверхностей потенциальных энергий химических реакций позволяет определить высоту энергетического барьера превращения, структуру (геометрию) переходного состояния. Знание геометрических параметров активированного комплекса, силовых постоянных химических связей, электронных энергий позволяет рассчитать статистические суммы по состояниям, то есть возникает возможность теоретического расчета констант

скоростей и термодинамических параметров активации взаимодействия.

Построение поверхности потенциальной энергии химических реакций в настоящее время стало важным методом их исследования: возможностью теоретической количественной характеристики различных направлений превращений реагентов и выбора основного канала взаимодействия.

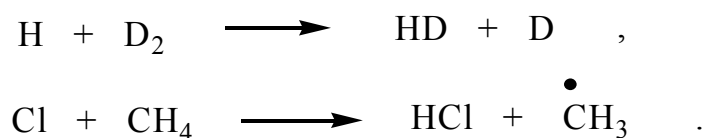
Расчеты поверхностей потенциальной энергии ведутся квантово-химическими методами. Успех в этой области был обеспечен прежде всего интенсивным развитием вычислительной техники.

Принцип построения поверхности потенциальной энергии рассмотрим на примере модельной реакции



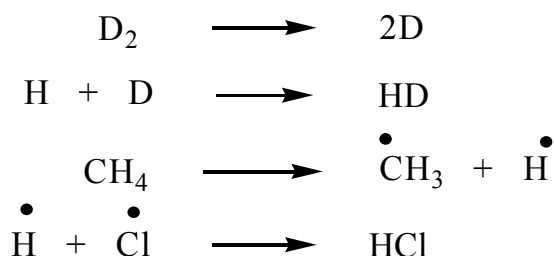
Будем полагать, что частица **A** атакует молекулу **B-C** под углом 180^0 , тогда изменение потенциальной энергии системы (энергии, зависящей от координат частиц в системе) можно представить как функцию расстояний r_1 и r_2 . При сближении частицы **A** с атомом **B** молекулы **B-C** уменьшается расстояние r_1 , одновременно возрастает расстояние r_2 . Реакция заканчивается образованием новой связи между частицами **A** и **B** с образованием молекулы **AB** и полным разрывом связи между частицами **BC** в молекуле **B-C**.

По такому типу протекают, например, реакции радикального отрыва



Первая реакция характеризуется энергией активации, равной 7,7 ккал/моль, вторая – энергией активации, равной 3,8 ккал/моль.

Можно было бы допустить, что рассматриваемые реакции протекают не по схеме (1.109) и включают первоначальную диссоциацию молекул:



Однако энергия диссоциации дидейтерия на атомы составляет 104 ккал/моль, а энергия диссоциации метана на метильный радикал и атом водорода - 99 ккал/моль. Если бы в ходе обсуждаемых реакций действительно происходила предварительная диссоциация молекул с образованием радикалов, то и экспериментальные энергии активации не могли бы быть меньше энергии диссоциации молекул (H_2 , CH_4). Низкие значения энергий активации в обсуждаемых процессах свидетельствуют о том, что энергии разрыва связей в ходе этих реакций в существенной степени компенсируются за счет энергий вновь образующихся связей. Это становится возможным, если данные взаимодействия протекают в соответствии со схемой (1.109).

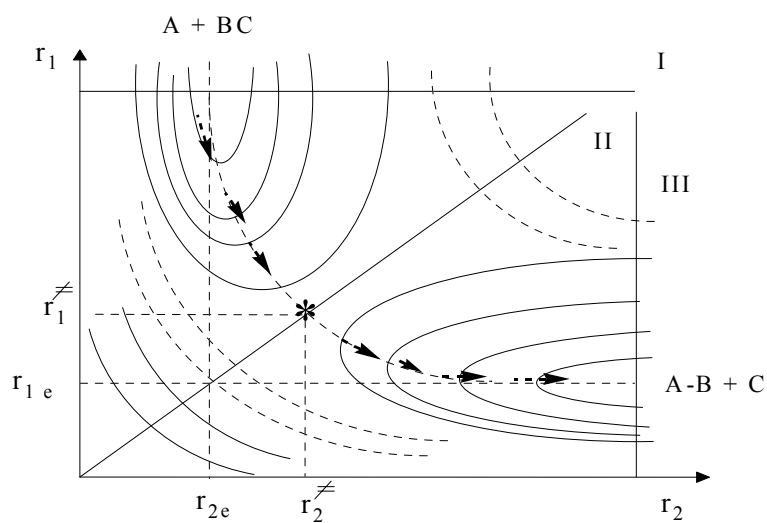
Рассмотрим качественное изменение потенциальной энергии при протекании реакции по схеме (1.109).

Будем полагать, что в исходном состоянии расстояние r_1 велико и его изменение не влияет на энергию системы. В молекуле **В-С** между частицами **В** и **С** изменяется равновесное расстояние r_{2e} , и энергия системы зависит только от этого расстояния. Сокращение расстояния r_2 в молекуле **В-С** будет приводить к вдавливанию электронных оболочек частиц **В** и **С** друг в друга, и,

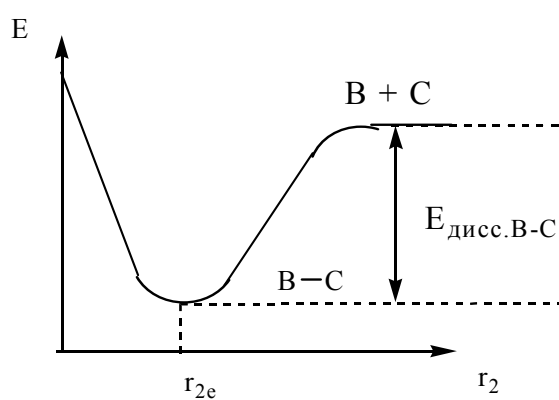
как следствие, возникает кулоновское отталкивание между ядрами. Оно будет тем больше, чем меньше расстояние r_2 . С уменьшением расстояния r_2 потенциальная энергия возрастает. Если же мы будем увеличивать расстояние r_2 , то потенциальная энергия системы вновь возрастет, поскольку увеличение расстояния между частицами **В** и **С** в молекуле **В-С** связано с затратами энергии на разрушение связи. Если частицы **В** и **С** разведены на достаточно большие расстояния, то они уже не взаимодействуют друг с другом, и дальнейшее увеличение расстояния между ними не влияет на потенциальную энергию. Увеличение расстояния между частицами **В** и **С** в молекуле **В-С** связано с затратами энергии на диссоциацию ($E_{\text{дисс.В-С}}$). Изменение потенциальной энергии молекулы **В-С** при изменении расстояния между частицами **В** и **С** показано на рис.22б.

Сокращение расстояния r_1 до определенного предела приведет к перекрыванию электронных оболочек реагентов. Поскольку электронные оболочки отрицательно заряжены, то возникают кулоновские силы отталкивания, что ведет к повышению потенциальной энергии системы. Дальнейшее сближение реагентов (уменьшение r_1) приводит к возрастанию кулоновских сил отталкивания, но при этом энергия системы возрастает и за счет увеличения расстояния r_2 (ход реакции заключается в уменьшении расстояния r_1 и увеличении расстояния - r_2).

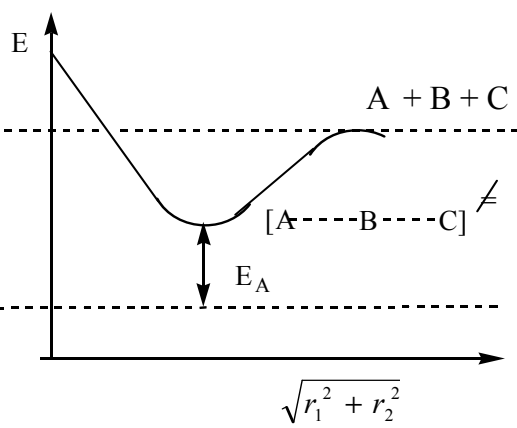
Частично эти энергетические затраты компенсируются за счет образования новой связи между частицами **А** и **В**. Сближение частицы **А** с молекулой **В-С** вызывает исчезновение независимых соединений **А** и **ВС**, при этом появляется новая взаимодействующая система **А...В...С**, которая движется поступательно и вращательно в пространстве как единое целое.



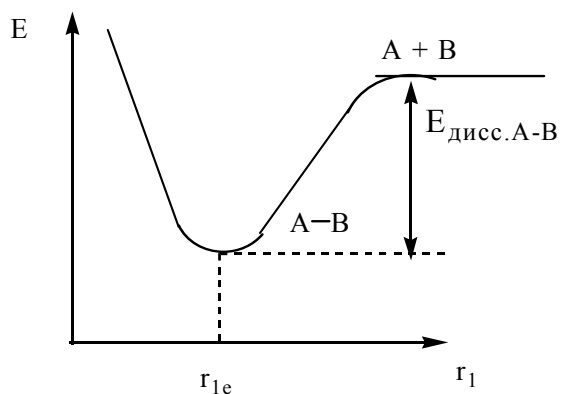
а



б



в



г

Рис.22. Поверхность потенциальной энергии реакции $A + BC \longrightarrow A-B + C$ (а) и ее сечения по линиям I-III (б, в, г)

Дальнейшее сокращение расстояния r_1 и увеличение расстояния r_2 приводит к системе с максимальной энергией, и последующее сближение реагирующих центров будет приводить к уменьшению энергии системы. Это явление обуславливается тем, что энергия вновь образующейся связи начинает превосходить энергию разрывающейся связи. Процесс завершается полным разрывом связи между частицами **В** и **С** и образованием молекулы **АВ**. Схематически изменение потенциальной энергии в ходе рассматриваемого взаимодействия изображено на рис.22а. Ось потенциальной энергии на рис.22а расположена перпендикулярно плоскости изображения. Сплошные линии на нем показывают изменение энергии системы на какую-нибудь фиксированную величину при изменении параметров r_1 и r_2 . Для лучшего понимания характера поверхности потенциальной энергии на ней проведены сечения (I)-(III), профили которых изображены на рис.22б-г.

Реакция развивается по пути, изображенном на рис.22а пунктирами. При движении по этому пути от реагентов к продуктам реакции первоначально энергия непрерывно повышается до перевальной точки (отмечена звездочкой). Перевальная точка и является активированным комплексом, или переходным состоянием реакции.

Переходное состояние характеризуется определенными межатомными расстояниями $r_1^\ddagger$ и $r_2^\ddagger$ (показаны на рис.22а), которые больше, чем равновесные расстояния (r_{1e} и r_{2e}) устойчивых молекул.

Смещение переходного состояния по линии (II) в начало координат (рис.22в) сопровождается сближением всех трех центров системы **А...В...С**, что приводит к увеличению потенциальной энергии системы. При смещении переходного

состояния в правую верхнюю область рис.22а энергия системы вновь возрастает (происходит разрыв всех связей), и далее система выходит на плато потенциальной энергии. Правая верхняя часть рис.22а соответствует не взаимодействующим друг с другом частицам **A**, **B**, **C**.

Смещение переходного состояния по пунктирной линии вправо сопровождается понижением энергии – энергия связи между частицами **A** и **B** начинает превышать энергию разрыва связи **B-C**.

Пунктирная линия на рис.22а называется путем реакции, или координатой реакции. При движении системы по координате реакции идет одновременное изменение расстояний r_1 и r_2 . Когда мы изображаем энергетический профиль реакции (рис.23), то под координатой реакции понимаем именно путь следования системы по пунктирной линии на рис.22а.

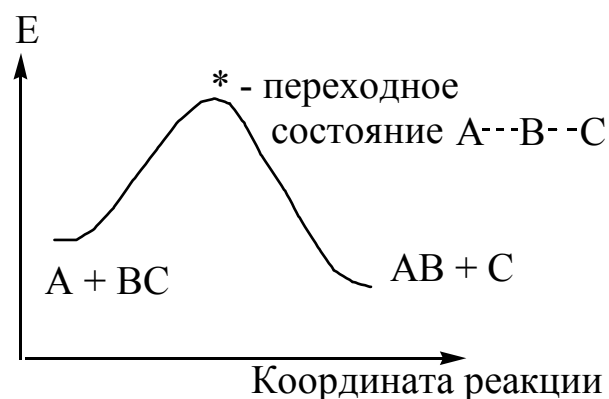
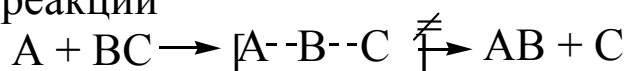


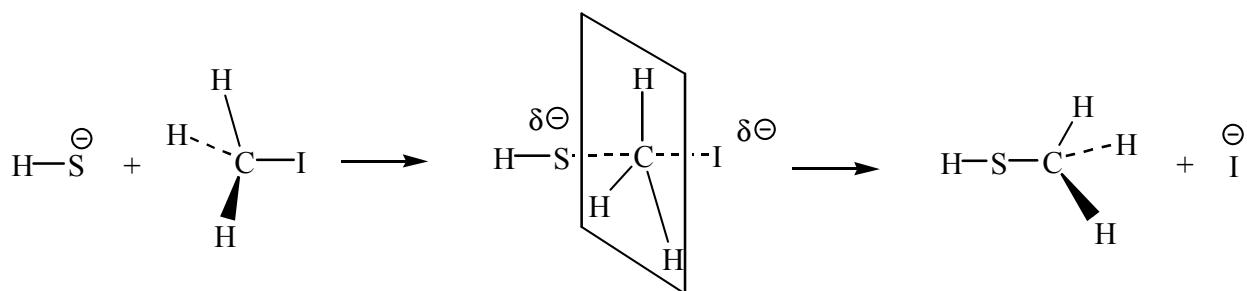
Рис.23. Энергетический профиль реакции



Переходное состояние является системой с максимальной энергией при перемещении по координате реакции. В то же время переходное состояние является системой с минимумом энергии при перемещении ее по линии (II) (перпендикулярная координата). Переходное состояние является седловинной точкой на поверхности потенциальной энергии. Реакция развивается путем перехода системы из долины реагентов через седловинную точку в долину продуктов реакции.

Показанное на рис.22 простое представление поверхностей потенциальной энергии возможно лишь в редких случаях. Увеличение количества атомов в реагирующих системах,

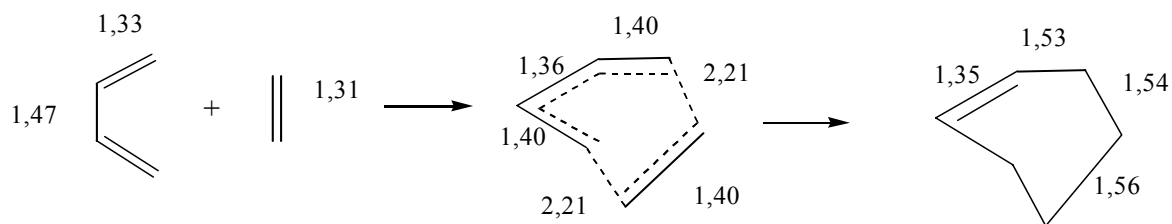
реакционных центров приводит к увеличению количества переменных, влияющих на потенциальную энергию. Например, простая реакция нуклеофильного замещения атома йода в йодистом метиле на гидросульфидную группу сопровождается в ходе взаимодействия изменениями не только расстояний S-C и C-I, но и расстояний H-S, C-H.



В процессе превращения меняются валентные углы C-H-связей. Потенциальная энергия взаимодействующей системы является функцией всех этих переменных, поэтому поверхность потенциальной энергии становится многомерной. Ее невозможно передать в евклидовом пространстве, но математически ее можно, рассчитать.

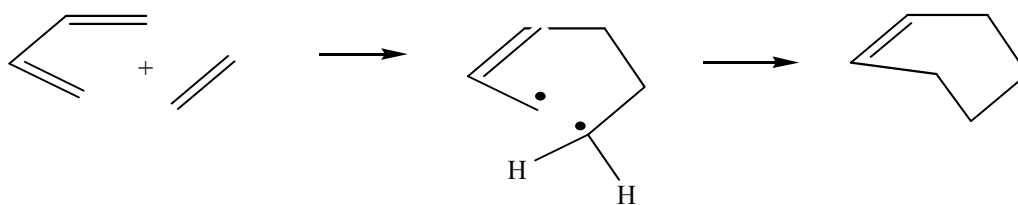
Иллюстрацией применимости метода поверхностей потенциальной энергии к определению структур переходных состояний могут служить приведенные ниже примеры.

Салем с сотрудниками (Towshend R.E., Ramunni G., Selrl G., Nehre W.T., Salem L, 1978) рассчитали поверхность потенциальной энергии реакции диенового синтеза этилена с бутадиеном. Вычисления продолжались три года. В приведенной схеме показаны изменения длин связей (в Å) при переходе от реагентов к переходному состоянию и далее к циклогексену.



Расчетная энергия активации исследуемой реакции составила 42,5 ккал/моль (экспериментальная величина энергии активации равна 34 ккал/моль). В переходном состоянии новые связи образованы в незначительной степени, бутадиеновая система разрушена существенно, новая двойная связь образовалась практически в полной мере. Реакция протекает строго по синхронному механизму: наблюдается одинаковая степень разрушения старых связей, длины новых образующихся простых связей одинаковы.

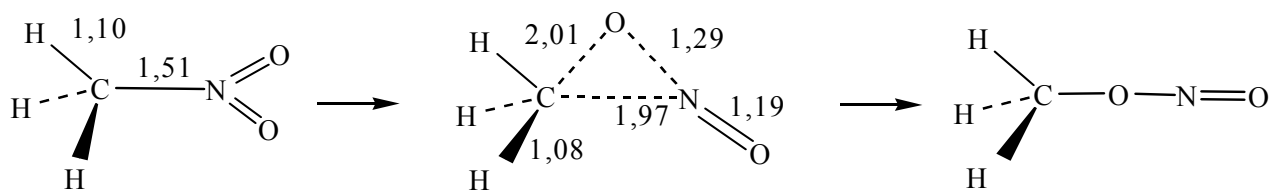
Для реакции бутадиена с этиленом была изучена возможность протекания процесса по двухстадийному механизму:



Двухстадийный механизм предполагал первоначальное образование одной простой связи между бутадиеном и этиленом с получением промежуточного продукта – бирадикала. На второй стадии радикальные центры в промежуточном продукте рекомбинируют с образованием молекулы циклогексена. Оказалось, что на пути к промежуточному бирадикалу находится переходное состояние, которое находится выше реагентов по энергии на 46 ккал/моль. Превращение промежуточного бирадикала в циклогексен идет без энергии активации.

Храпковский Г.М. с сотрудниками (Николаева Е.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М., 2002) квантово-химическими методами подробно исследовали нитро-нитратную перегруппировку нитро-

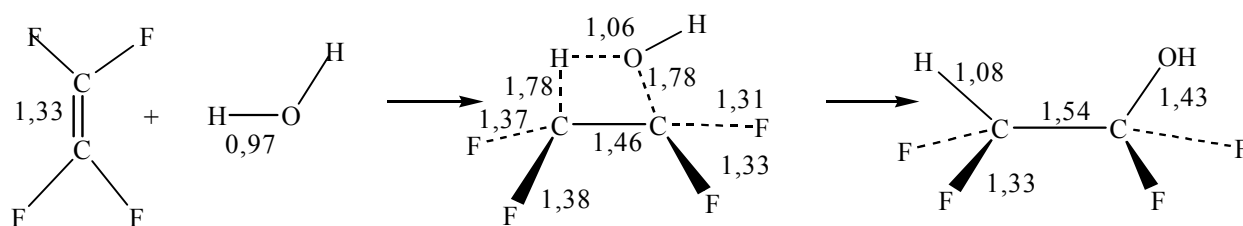
метана:



В приведенной схеме показаны изменения длин связей (в Å) при переходе от нитрометана к переходному состоянию.

Реакция протекает по синхронному механизму: разрыв старой связи C-N и образование новой связи C-O протекают одновременно. В переходном состоянии происходит в существенное разрушение связи C-N в нитрометане, новая связь C-O образуется слабо. Расчетная энергия активации равна 65 ккал/моль. Столь высокая энергия активации указывает на то, что рассматриваемое превращение возможно лишь при повышенных температурах.

Боресков Ю.А. (2002) провел широкое исследование присоединения молекул воды и фтористого водорода к фторолефинам. Ниже приведены геометрические параметры переходного состояния (длины в Å) реакции взаимодействия тетрафторэтилена с молекулой воды:



В рассматриваемой реакции в переходном состоянии двойная углерод-углеродная связь значительно разрушена. Новые связи C-H и C-O образуются одновременно. Их одинаковая длина, казалось бы, свидетельствует о том, что присоединение идет строго синхронно. Однако сопоставление длин образующихся связей в переходном состоянии и в продукте реакции показывает, что в

активированном комплексе новая связь С-О образована в большей степени, чем новая связь С-Н. Присоединение с точки зрения энергий вновь образующихся связей имеет асимметричный характер. Поскольку в переходном состоянии новая связь образуется сильнее с атомом кислорода (на нем имеются две неподеленные пары электронов), присоединение молекулы воды к тетрафторэтилену имеет нуклеофильный характер. Рассчитанная энергия активации обсуждаемого превращения составляет 49 ккал/моль.

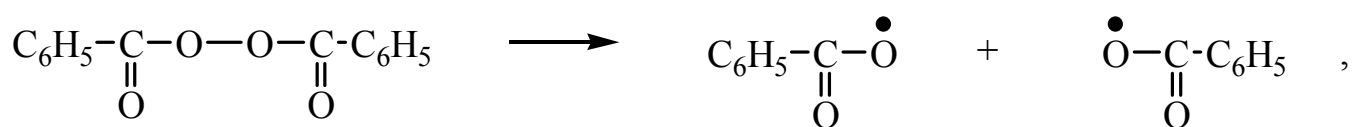
Метод поверхностей потенциальных энергий позволяет получить полную характеристику структуры переходного состояния, его энергии. Знание структуры переходного состояния позволяет вычислять статистические суммы по состояниям активированного комплекса. Хорошие квантово-химические методы позволяют в настоящее время рассчитывать не только структурные параметры соединений. Они определяют моменты инерции, силовые постоянные, дают результаты и по энтальпиям, и по энтропиям образования. Перспективность использования этого метода для исследования химических реакций не оставляет сомнений. На пути широкого использования поверхностей потенциальных энергий есть одно существенное препятствие: они очень трудоемки. Расчет одной структуры из 25 атомов неэмпирическими методами на компьютере средней мощности требует около 30 часов времени. Если поверхность потенциальной энергии (многомерную!) характеризовать 1000 точками, то потребуется почти 3,5 года машинного времени. Отсюда становится понятным, почему поверхности потенциальной энергии рассчитываются для систем с малым количеством атомов. Указанные проблемы требуют разработки определенных общих подходов, позволяющих прогнозировать, понимать влияние различных факторов на реакционную способность. Данное

направление стало одним из стратегических путей развития теоретической органической химии. Однако до рассмотрения этих представлений приведем некоторые дополнительные сведения о простых и сложных реакциях.

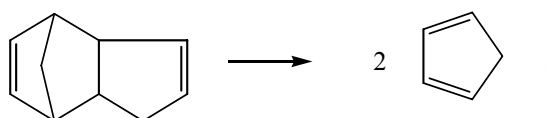
1.9. Простые и сложные реакции. Стадии, лимитирующие скорость реакции

Рассмотрение химических реакций в рамках теорий двойных столкновений, активированного комплекса относилось к простым реакциям. *Простыми* называют такие реакции, когда образование продуктов взаимодействия из молекул реагентов осуществляется в результате одного акта соударения, в одну элементарную стадию. Количество молекул, участвующих в элементарной стадии реакции, называют *молекулярностью* реакции. Простые реакции по их молекулярности разделяются на моно-, би- и тримолекулярные процессы. Химические превращения с молекулярностью выше трех практически не встречаются. Вероятность одновременного столкновения частиц с числом более трех, крайне низка.

Примерами мономолекулярной реакции может служить распад перекиси бензоила на два радикала

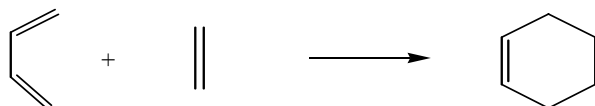


термическое разложение дициклопентадиена

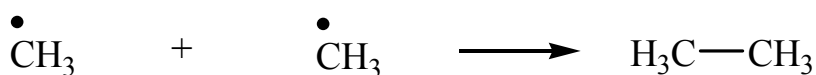


Бимолекулярные реакции представляют собой наиболее часто встречающиеся случаи химических взаимодействий. Примерами могут быть:

- реакции диенового синтеза:



- рекомбинации радикалов:



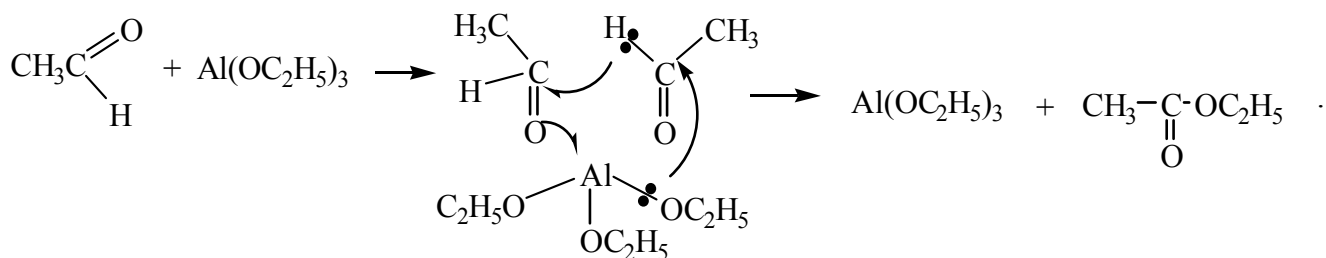
- взаимодействие гидросульфид-иона с йодистым метилом (рассмотренное выше).

Тримолекулярные реакции встречаются гораздо реже. К ним относится реакция окисления оксида азота кислородом с образованием диоксида азота:



Пунктирами в приведенной схеме показаны разрывающиеся и образующиеся связи в переходном состоянии.

Другим примером тримолекулярной реакции может служить диспропорционирование альдегидов в сложные эфиры в присутствии алкоголятов алюминия (реакция Кляйзена-Тищенко), например:

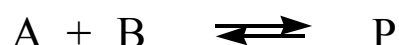


Данная реакция имеет промышленное значение, так как она позволяет одностадийно получать из уксусного альдегида этилацетат.

В простых реакциях общие порядки реакций и их молекулярности всегда совпадают. Это непосредственно следует из теории двойных столкновений.

Иная ситуация наблюдается в сложных реакциях. *Сложными* называют такие превращения, когда образование продукта взаимодействия идет через ряд элементарных стадий. К сложным относятся:

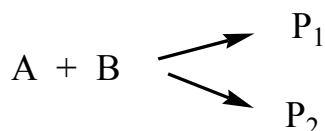
- обратимые реакции:



- последовательные реакции:

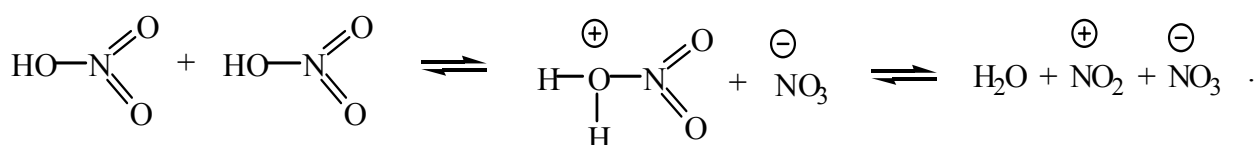


- параллельные реакции:

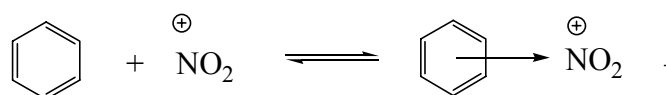


и их комбинации.

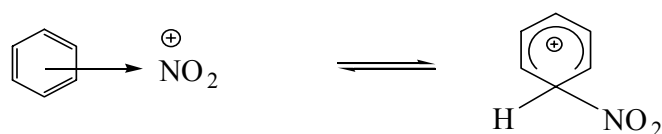
Подавляющее число реакций в органической химии являются сложными. Для примера рассмотрим реакцию нитрования бензола концентрированной азотной кислотой. На первой стадии этой реакции идет образование катиона нитрония:



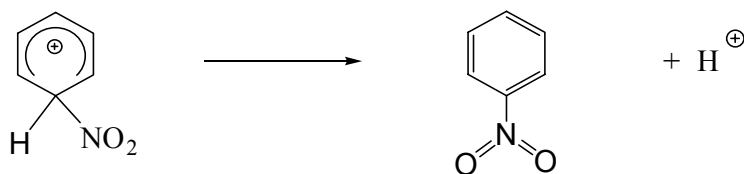
Образующийся катион нитрония при взаимодействии с молекулой бензола образует π -комплекс:



Возникающий π -комплекс превращается в σ -комплекс:



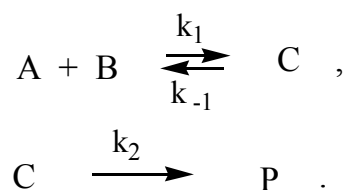
σ -Комплекс отщепляет протон, возникает молекула нитробензола:



Молекула нитробензола в рассматриваемом процессе образуется вследствие ряда обратимых и последовательных превращений. О молекулярности в подобного типа взаимодействиях можно говорить только относительно каких-либо элементарных стадий. Например, образование π -комплекса из молекулы бензола и катиона нитрония является бимолекулярной реакцией, а распад π -комплекса на молекулу бензола и катион нитрония, превращение π -комплекса в σ -комплекс, распад σ -комплекса на молекулу нитробензола и протон уже являются мономолекулярными реакциями.

Кинетические уравнения, описывающие подобного типа превращения, учитывают все стадии процесса. Получаемые уравнения могут быть простыми функциями текущих концентраций реагентов, однако получаемые при этом порядки реакций нельзя связывать с какой-либо определенной стадией превращения: кинетическое уравнение для сложных реакций характеризует весь процесс в целом.

Для примера рассмотрим часто встречающуюся в органической химии схему превращения:



В этом превращении реагенты **A** и **B** быстро и обратимо дают промежуточный продукт **C** (например, π -комплекс), который далее медленно превращается в продукт реакции **P**. Скорость

образования продукта реакции прямо пропорциональна концентрации промежуточного соединения С:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [C] \ .$$

Если константы скорости k_1 и k_{-1} большие и они существенно превосходят по своей величине константу скорости k_2 , то в системе на первой стадии в любой момент времени будет успевать устанавливаться равновесие, которое характеризуется константой равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \ .$$

Из последнего выражения можно определить концентрацию вещества С:

$$[C] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] \cdot [B] \ ,$$

откуда:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \cdot [A] \cdot [B] \ .$$

В результате получается простая зависимость скорости образования продукта взаимодействия от текущих концентраций реагентов: реакция имеет общий второй порядок и частные порядки по реагентам, равные единице. Но эти порядки не связаны с какой-либо отдельной стадией превращения, в ходе нашего рассмотрения мы учли все три элементарные стадии.

Экспериментально определяемая константа скорости реакции для рассматриваемого случая равна:

$$k_{эфф.} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \ .$$

Эта константа является функцией всех трех констант скоростей, характеризующих отдельные стадии процесса, поэтому она называется *эффективной*. Для простой реакции, описываемой

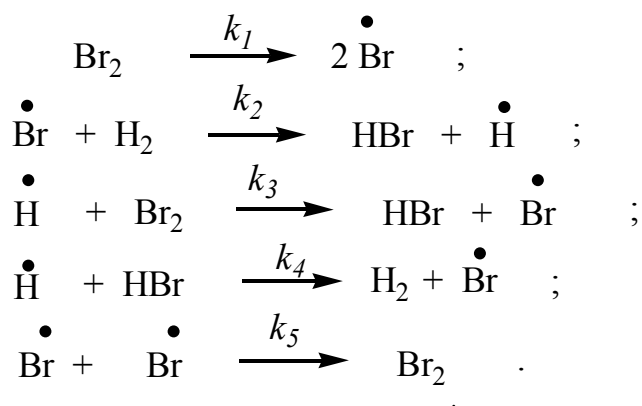
уравнением второго порядка, справедливо утверждение, что продукты реакции образуются в результате столкновения двух молекул реагентов. Для сложной реакции, которая описывается уравнением второго порядка, это утверждение уже неверно. В рассматриваемом примере продукт реакции образуется из промежуточного соединения (мономолекулярный процесс), само промежуточное соединение образуется при столкновении двух частиц реагентов.

В простых реакциях стехиометрические коэффициенты в химическом уравнении реакции равны частным порядкам реакций. В сложных реакциях стехиометрические коэффициенты и частные порядки могут различаться.

В сложных реакциях возможно появление дробных порядков по реагентам, иногда вообще становится невозможным выразить скорость реакции как функцию одних лишь текущих концентраций реагентов. Подобное явление наблюдается, например, в реакции взаимодействия брома с водородом:



Эта реакция, кажущаяся на первый взгляд простой, развивается по следующему пути:



Скорость образования бромистого водорода в этой реакции выра-

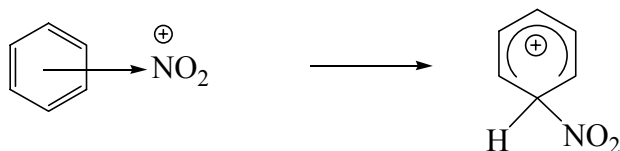
жается уравнением

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \cdot (k_1 / k_5)^{1/2} \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{[HBr]}{[Br_2]}} .$$

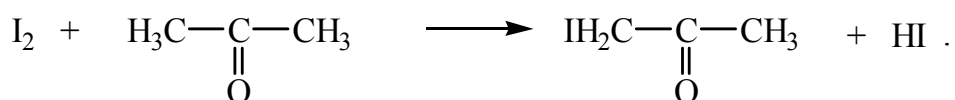
Анализ кинетических уравнений сложных реакций находится за пределами нашего предмета. Он подробно освещается в специальных разделах химической кинетики.

В сложных реакциях не всегда элементарные стадии протекают с соизмеримыми скоростями. Очень часто появляется стадия, скорость которой существенно ниже, чем остальных. В этом случае суммарная скорость сложной реакции начинает определяться скоростью самой медленной стадии. Элементарную стадию, протекающую с наименьшей скоростью в сложной реакции, называют стадией, *лимитирующей* скорость реакции, или *скоростьюопределяющей*.

В рассмотренной выше реакции нитрования бензола таковой является превращение π -комплекса в σ -комплекс:



Наличие скоростьопределяющей стадии может существенно повлиять на вид кинетических уравнений. Так, взаимодействие йода с ацетоном приводит к йодацетону:

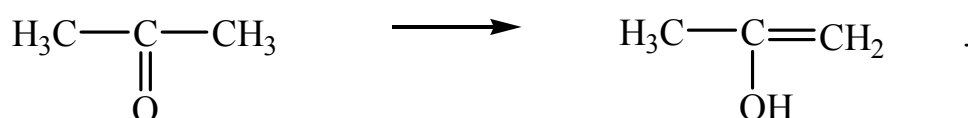


Казалось бы, что какой бы сложной ни была данная реакция, она должна иметь какие-то порядки и по йоду, и по ацетону, так как образование молекулы йодацетона невозможно без столкновения молекул реагентов или продуктов их трансформации.

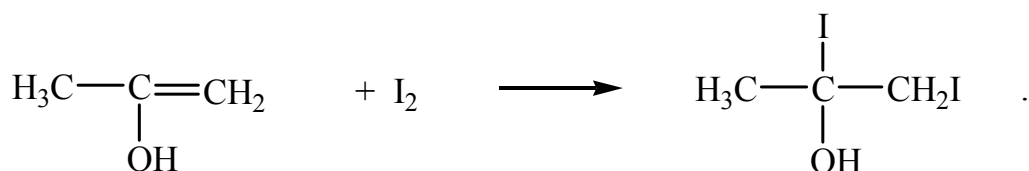
Экспериментально же обнаруживается, что данная реакция имеет первый порядок по ацетону и нулевой по йоду, т.е. от концентрации йода скорость образования йодацетона не зависит:

$$\frac{d[\text{йодацетон}]}{dt} = k \cdot [\text{ацетон}] .$$

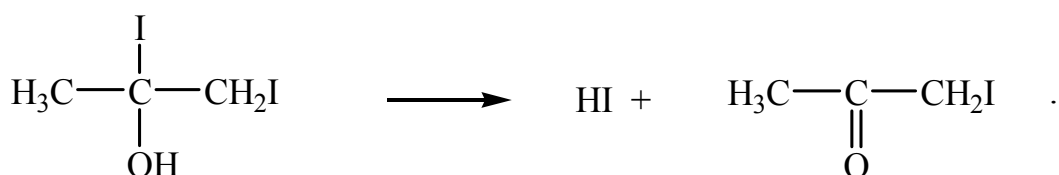
Исследование этой реакции показало, что она является сложной и протекает через ряд стадий. Первоначально ацетон енолизируется:



Енольная форма ацетона присоединяет молекулу йода:



Получившийся продукт отщепляет молекулу йодистого водорода:



Самой медленной стадией в цепи указанных превращений является первая – образование енола из ацетона. В ней участвует одна молекула ацетона. Этим и обусловлено, что рассматриваемая реакция имеет первый порядок по ацетону и скорость образования йодацетона не зависит от концентрации йода.

*

*

*

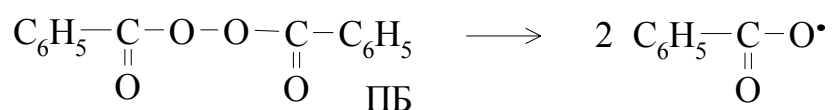
Разрабатывая новые химические процессы, совершенствуя известные, химик-исследователь всегда предполагает какие-либо механизмы превращений. При этом важное значение приобретает прогноз о возможности протекания реакции по тому или иному

пути. Этот прогноз осуществляется на основе использования двух подходов: термодинамического и кинетического.

Термодинамический подход, основанный на рассмотрении свободных энергий Гиббса при протекании реакций, позволяет установить, при каких условиях равновесие превращения сдвинуто в сторону продуктов взаимодействия или реагентов. Всякое исследование химических реакций, безусловно, должно начинаться с оценки термодинамических закономерностей. Устанавливая принципиальную возможность протекания тех или иных превращений, термодинамика тем не менее не позволяет ответить на вопрос, с какой скоростью будет протекать исследуемое взаимодействие. Оценка скоростей реакций является сущностью кинетического подхода. Все вопросы, касающиеся скоростей взаимодействия, конечно, могут быть решены теоретическими методами, основанными на анализе поверхностей потенциальной энергии химических реакций. Однако, как это уже указывалось выше, несмотря на свою привлекательность, этот подход удастся использовать далеко не всегда. Поэтому при рассмотрении проблем реакционной способности широкое применение нашли подходы, основанные на анализе отдельных факторов, определяющих высоту энергетического барьера на пути химического взаимодействия. Последующее изложение материала посвящено рассмотрению этих факторов.

Вопросы для проверки знаний

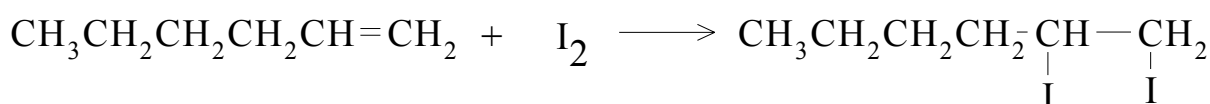
1. Постройте кинетическую кривую по приведенным в таблице кинетическим данным для реакции разложения перекиси бензоила при 107⁰C (Moscher M.D., Vinson S. et al.//J.Chem.Educ. 1991. V.68. P.510):



Время, мин	0	15	30	45	60	90	120	150	180
$C \cdot 10^2$, моль/л	2,00	1,40	1,00	0,70	0,36	0,25	0,13	0,06	0,03

Вторым дифференциальным методом определите порядок реакции. Используя полученное значение порядка реакции, укажите интегральное кинетическое уравнение, описывающее этот процесс. Рассчитайте графическим способом константу скорости реакции, используя это интегральное уравнение.

2. Изменение концентрации йода при взаимодействии с гексеном-1



в уксусной кислоте при 25⁰С (Field K.W., Wilder D., Utz A., Kolb K.E.//J.Chem.Educ. 1987. V.64. P.269) составляет:

Время, мин.	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000
$C \cdot 10^2$, моль/л	0,02	0,0156	0,0128	0,0109	0,0094	0,0083	0,0075	0,068	0,0062

В реакции использовался большой избыток гексена-1.

Применив второй дифференциальный и интегральный методы, определите порядок реакции по йоду. Исходя из полученного порядка реакции, предложите механизм реакции.

3. Пиролиз 2-бромбутил-2-ена (Chuchani G., Dominquez R.M. //Int.Chem.Kinet. 1990. V.22. N3. P.211-217) приводит к 1,2-бутадиену:

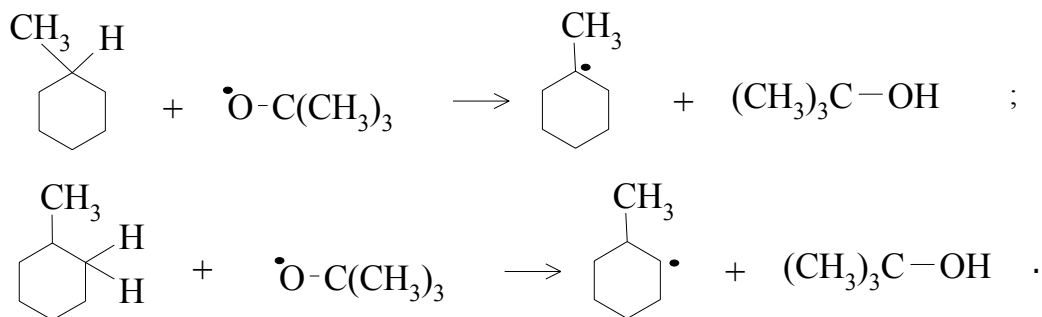


Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка по 2-бромбут-2-ену. Константы скорости реакции первого порядка описываются уравнением Аррениуса:

$$\lg k = 13,57 - \frac{48 \text{ ккал / моль}}{2,3RT}.$$

Рассчитайте константы скорости реакций перового порядка при 100⁰С, 200⁰С, 300⁰С, 400⁰С.

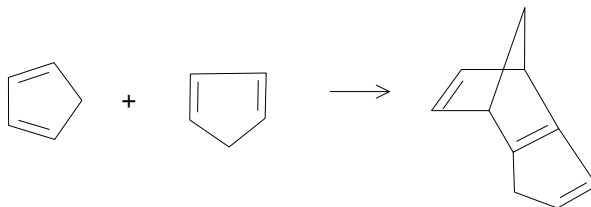
4. Взаимодействие *трет*-бутоксильного радикала с метилциклогексаном (Sway M.I./J.Chem.Soc.Farady Nraus. 1991. V.87. P.2157-2159) протекает с отрывом атомов водорода от третичных и вторичных атомов углерода:



Каждая из этих реакций описывается кинетическим уравнением второго порядка. Аррениусовские параметры для отрыва атома водорода от третичного атома углерода равны: $A=10^{9,90}$ л/(моль·с), $E_A=5,3$ ккал/моль, а для отрыва атома углерода от вторичного атома углерода - $A=10^{9,23}$ л/(моль·с), $E_A=6,1$ ккал/моль.

Рассчитайте константы скорости реакций второго порядка при 100⁰С, 150⁰С.

5. Димеризация цикlopentadiена в дициклопентадиен описывается кинетическим уравнением второго порядка и протекает в соответствии с уравнением



Константы скорости реакций второго порядка в бензоле при разных температурах равны указаны в таблице:

k_2 , л/(моль·с)	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$
t , ⁰ С	25	30	40	50	60

Используя уравнение Аррениуса, рассчитайте величину предэкспоненциального множителя и энергию активации для данной реакции.

6. Для двух реакций при условии, что они имеют равные предэкспоненциальные множители, для 25⁰С рассчитайте различие в их энергиях активации, которое обеспечивает отличие в константах скоростей в 10 раз, в 100 раз.

Аналогичные расчеты произведите для температуры 100⁰С.

7. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Для константы скорости реакции, равной 10⁻⁶ с⁻¹. Рассчитайте время расщедования реагента на 90%, 95%, 99%.

Аналогичные расчеты произведите для реакции первого порядка для константы скорости, равной 10⁻³ с⁻¹.

8. Для реакции



описываемой кинетическим уравнением второго порядка

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B],$$

при условии, что $[A]_0 = [B]_0 = 1,5$ моль/л, $k = 1,5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), рассчитайте время превращения реагентов в продукт реакции на 50%, 90%, 95%, 99%.

Какова должна быть константа скорости второго порядка, чтобы при начальных концентрациях, приведенных выше, время превращения реагентов в продукт на 95% составляло 10 минут?

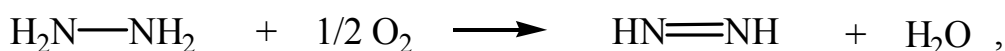
2. КУЛОНОВСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ РЕАКЦИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Взаимодействия и процессы в переходном состоянии химических реакций

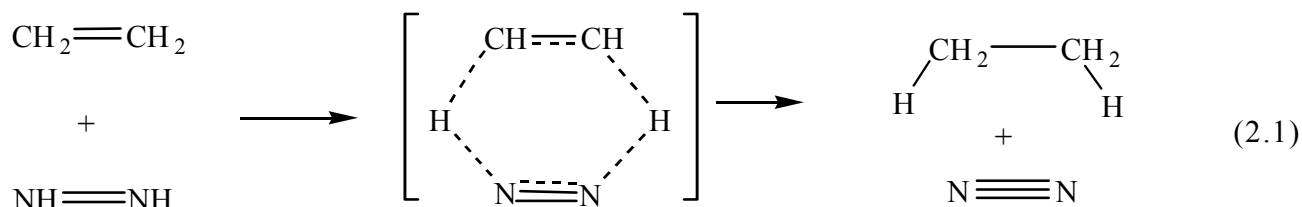
Реакционная способность химических соединений в различных превращениях зависит от величины энергетического барьера на их пути. В этой связи важное значение приобретает анализ факторов, влияющих на энергию системы при переходе ее от реагентов к активированному комплексу.

На примере восстановления непредельных соединений диимидом рассмотрим, какие взаимодействия и процессы в переходном состоянии этой реакции влияют на высоту энергетического барьера.

Диимид, легко получаемый непосредственно в реакционной среде окислением гидразина кислородом воздуха:



является эффективным восстановителем многих органических соединений. В частности, соединения, содержащие двойные углерод-углеродные связи, могут быть восстановлены до алканов, например:



В квадратных скобках в приведенной выше схеме выделена структура переходного состояния. Пунктирами в этой схеме показаны разрывающиеся и образующиеся в ходе реакции связи.

Для того чтобы реализовалась структура переходного состояния, изображенная на схеме (2.1), молекулы этилена и диимида должны сблизиться. Но вокруг ядер молекул реагентов находятся электронные оболочки, которые заряжены отрицательно. Процесс сближения молекул этилена и диимида будет сопровождаться появлением кулоновских сил отталкивания, которые надо преодолеть, чтобы достичь структуры активированного комплекса.

Как могут быть велики энергии, необходимые для преодоления кулоновских сил отталкивания? Силы электролитического взаимодействия описываются законом Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} .$$

Если мы сближаем два заряда с бесконечного расстояния до некоторой величины $r^\ddagger$, то при этом будет проделана работа A , равная

$$A = \int_{\infty}^{r^\ddagger} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} dr = -\frac{q_1 \cdot q_2}{r^\ddagger} .$$

Рассматривая систему взаимодействующих зарядов как термодинамически закрытую (закрытой называется такая система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией, но не массами), можно записать:

$$\Delta G = -A ,$$

или

$$\Delta G = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^\ddagger} . \quad (2.2)$$

В закрытой термодинамической системе величина выполненной работы равна изменению ее свободной энергии Гиббса, взятой с обратным знаком.

Если процесс сближения зарядов относится к явлению образования активированного комплекса, то свободная энергия Гиббса взаимодействия двух зарядов будет являться свободной энергией Гиббса активации:

$$\Delta G_{\text{кул.}}^{\neq} = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^{\neq}} . \quad (2.3)$$

Отметим, что определяемая уравнением (2.3) свободная энергия активации относится только к процессу взаимодействия зарядов. Она является лишь одной из составляющих энергетического барьера реакции.

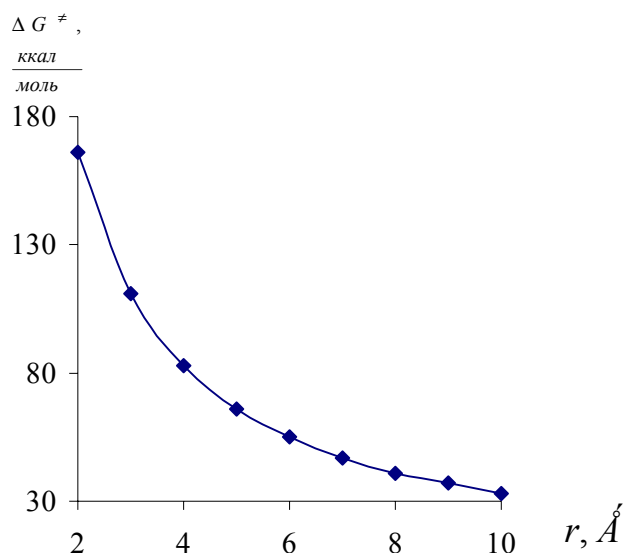


Рис.24. Изменение энергии Гиббса ($\Delta G^{\neq}$) при изменении расстояния (r) между двумя точечными зарядами, величины которых равны заряду электрона

Изменение энергии Гиббса при сближении двух частиц с зарядами, равными заряду электрона (заряд электрона в системе СГСЭ равен $4,802 \cdot 10^{-10}$ ед. заряда и в системе СИ $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) представлено на рис. 24.

Из рис.24 видно, какой величины могут достичь энергии кулоновского взаимодействия при сближении электронных оболочек молекул реагентов. Эти энергии могут составлять большую величину.

Отсюда следует, что электростатические взаимодействия между электронными оболочками являются важной причиной появления активационного барьера на пути реакции.

Кулоновские взаимодействия в рассматриваемом случае не ответственны за сам факт химической реакции. Они возникли как следствие пространственного сближения молекул реагентов.

В ходе элементарного акта обсуждаемой реакции (2.1) в переходном состоянии появляются дополнительные (к кулоновским) энергетические затраты. В активированном комплексе происходит частичный разрыв двух связей N-H и разрушение π -связи C=C. Этот процесс также требует затрат энергии и он является другой причиной возникновения энергетического барьера реакции.

В переходном состоянии кроме процессов разрушения старых связей протекают образование и новых связей. В активированном комплексе реакции (2.1) частично образуются две простые новые C-H-связи и одна новая π -связь между атомами азота. Образование новых связей сопровождается выделением энергии. Поэтому говорят, что эти процессы являются факторами, стабилизирующими переходное состояние.

Суммарная энергия переходного состояния в рамках рассматриваемых явлений будет определяться алгебраической суммой энергий всех трех процессов, происходящих при формировании активированного комплекса.

Чем больше кулоновские силы отталкивания, чем больше надо затратить энергии на разрыв старых связей, тем и выше энергия переходного состояния, тем больше энергия активации реакции. С другой стороны, чем больше выделяется энергии при формировании новых связей в переходном состоянии, тем меньше энергия активации превращения.

Приведенная выше логика рассмотрения составляющих энергий активации является общей для химических превращений. Исторически кулоновские взаимодействия, как фактор,

определяющий реакционную способность, были осознаны первыми. Эти взаимодействия могли быть описаны с использованием известных закономерностей электростатики. И когда в органической химии начали развиваться электронные представления, появилась база для учета этих взаимодействий.

Многие ученые внесли свой вклад в понимание особенностей проявления кулоновских взаимодействий в химических реакциях. Среди них, безусловно, большая роль принадлежит английскому химику Кристоферу Ингольду (1893-1970), которого с полным основанием считают основателем физической органической химии. Его капитальный труд «Теоретические основы органической химии» до настоящего времени служит энциклопедией в области рассмотрения механизмов органических превращений. Именно Ингольд, анализируя кулоновские взаимодействия, впервые ввел представления об электрофильных и нуклеофильных реагентах и реакциях. Эта классификация широко используется и в настоящее время.

В России электронные представления первым начал вводить химик-органик Абрам Моисеевич Беркенгейм (1867-1938). В 1917 году им была издана монография «Основы электронной химии органических соединений», которая была первым большим трудом в России в указанной области. Беркенгейм впоследствии стал одним из основоположников химико-фармацевтической промышленности СССР.

2.2. Распределение электронной плотности в молекулах

В электронейтральных молекулах электронная плотность, как правило, распределена неравномерно. Причиной этого является различие в электроотрицательностях атомов, входящих в состав молекулы. Понятие электроотрицательности в химию впервые ввел Л. Полинг.

Лайнус Карл Полинг (1901-1994) – выдающийся американский химик, в 1954 году был удостоен Нобелевской

премии по химии «за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул», в 1962 году был награжден Нобелевской премией мира. Вошел в число двадцати величайших деятелей науки всех времен – наряду с Галилеем, Ньютоном, Эйнштейном. Является одним из создателей квантовой химии как науки (метод валентных связей), представлений о гибридизации и перекрывании атомных орбиталей при образовании химических связей. Полинг стоял у истоков становления кристаллохимии (ему принадлежат такие понятия, как ковалентные, ионные, ван-дер-ваальсовы радиусы). Известен большими работами в области биохимии. Жизнь Полинга была полна парадоксов: выдающийся ученый во многих областях, он в то же время не имел аттестата об окончании школы; начал специальное образование в сельскохозяйственном колледже, а в результате получил степень бакалавра по химии; видный борец за мир и в то же время создатель новых видов мощных взрывчатых веществ, реактивного топлива; признан в СССР в свое время лжеученым, однако впоследствии был награжден Ломоносовской премией АН СССР (1978) – высшей научной наградой Советского Союза; всячески пропагандировал особую роль витамина С в функционировании организма, в частности, сопротивлении раку (книги «Витамин С и простуда», «Рак и витамин С», «Как жить дольше и чувствовать себя лучше»), и сам погиб от рака.

Под электроотрицательностью Полинг понимал способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Причиной возникновения электроотрицательности является то, что электроны, находящиеся вокруг ядра атома не в полной мере экранируют положительный заряд ядра, что является причиной появления у атомов некоторого эффективного положительного заряда ($Z_{эфф.}$). Величина эффективного положительного заряда атома определяется выражением:

$$Z_{эфф.} = Z - S, \quad (2.4)$$

где Z – порядковый номер элемента; S – постоянная экранирования электронами положительного заряда ядра.

Постоянную экранирования S в уравнении (2.4) определяют для каждого элемента отдельно, с учетом его полной электронной конфигурации, квантово-химическими методами.

Существует много шкал электроотрицательности химических элементов (Полинга, Малликена, Сандерсона и т.д.). Наиболее точно отражает определение электроотрицательности ее расчет по методу Оллреда и Рохова. В соответствии с этим методом электроотрицательность определяют как силу, действующую на электрон, удаленный от ядра на расстояние ковалентного радиуса:

$$\chi_A = \frac{Z_{эфф} \cdot e^2}{r_{ков}^2}, \quad (2.5),$$

где χ_A – электроотрицательность атома; $Z_{эфф.}$ – эффективный заряд атома, определяемый в соответствии с уравнением (2.4); e – величина заряда электрона; $r_{ков.}$ – ковалентный радиус атома.

Уравнение (2.5) в дальнейшем было преобразовано в вид:

$$\chi_A = 0,359 \frac{Z_{эфф}}{r_{ков}^2} + 0,744, \quad (2.6),$$

где $Z_{эфф.}$ – величина эффективного заряда атома в единицах заряда электрона; $r_{ков.}$ – ковалентный радиус атома в Å.

Уравнение (2.6) было получено из выражения (2.5) путем выведения множителя e^2 в постоянный коэффициент, а также в результате согласования полученных величин электроотрицательности со шкалой Полинга. В табл.3 приведены величины электроотрицательности ряда элементов, рассчитанных по методу Оллреда и Рохова.

Таблица 3

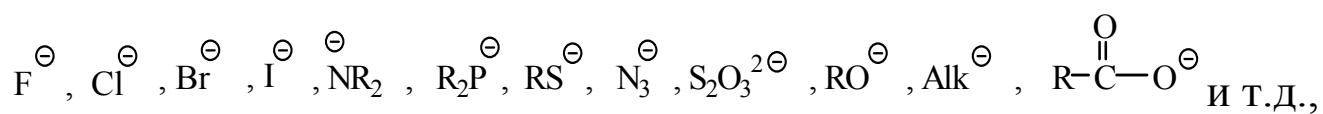
Величины электроотрицательности некоторых элементов по
Оллреду и Рохову

Элемент	χ_A	Элемент	χ_A	Элемент	χ_A
H	2,1	C	2,50	F	4,10
Li	0,97	N	3,07	Cl	2,83
Na	1,01	O	3,50	Br	2,74
K	0,91	Si	1,74	I	2,21
Rb	0,89	P	2,06	At	1,90
Cs	0,86	S	2,44		

Различие в электроотрицательностях атомов, входящих в молекулу, приводит к тому, что связи между центрами с различной электроотрицательностью поляризуются. Как следствие, возникают атомы, несущие частичный (избыточный) отрицательный заряд, и атомы, имеющие частичный положительный заряд. Атомы в молекуле, имеющие частичный положительный заряд, называют электрофильными центрами, а атомы, несущие избыточный отрицательный заряд, - нуклеофильными центрами.

С позиций кулоновских взаимодействий благоприятными являются взаимодействия электрофильных центров молекул с нуклеофильными реагентами (т.е. такими соединениями, которые несут избыточную электронную плотность), и наоборот, нуклеофильные центры молекул лучшим образом должны взаимодействовать с электрофильными реагентами (такими соединениями, которые имеют дефицит электронов либо подобные центры).

К нуклеофильным агентам относятся различного типа анионы:



соединения, имеющие неподеленные пары электронов на атомах:

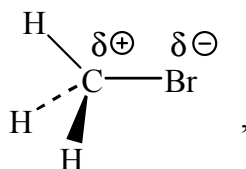
R_3N , R_3P , R_2S , R_2Se , ROH , R_2O , RSH и т.д. В качестве нуклеофилов могут выступать атомы (или группа атомов) в молекулах, имеющие повышенную электронную плотность.

К электрофильным агентам относятся частицы, имеющие положительный заряд: Cl^+ , Br^+ , I^+ , RS^+ , R_3C^+ , RO^+ , $R-\overset{+}{C}=O$ и т.д. соединения, имеющие вакантные (свободные) низколежащие орбитали. К ним относятся кислоты Льюиса, например, молекулы, содержащие ионы металлов, таких как Zn , Ti , Fe , Co , Ni , Pt , Pd и т.д.

В качестве электрофилов могут выступать атомы в молекулах, имеющих дефицит электронов.

С рассматриваемых позиций появляется возможность прогнозирования вероятности протекания тех или иных реакций.

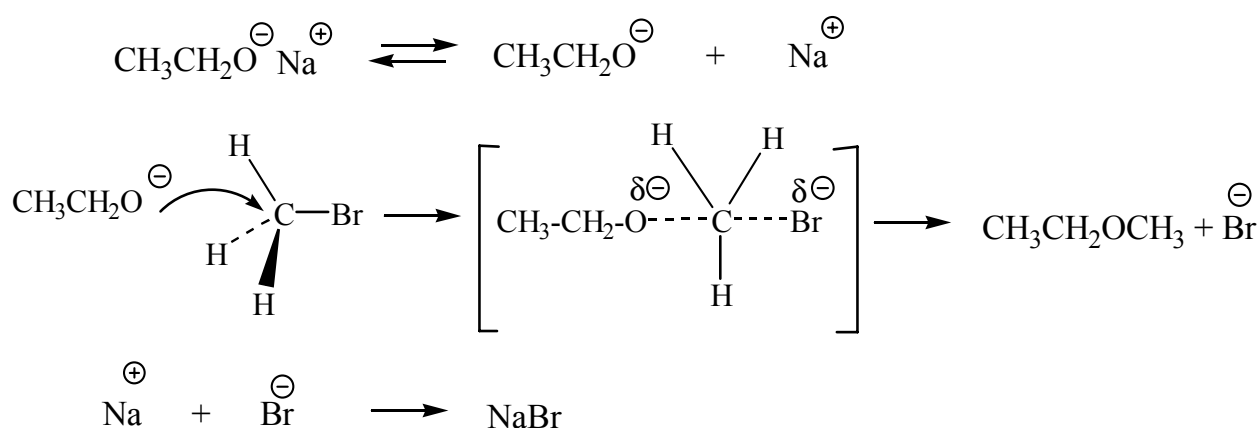
Рассмотрим ее на примере реакций с участием бромистого метила. В бромистом метиле из-за различия в электроотрицательности атомов углерода и брома (табл.3) связь $C-Br$ поляризована



и атом брома несет частичный отрицательный заряд, а атом углерода – частичный положительный. Отсюда возникает принципиальная возможность проведения химических превращений с участием бромистого метила при взаимодействии его с нуклеофильными частицами. Ниже рассмотрены различные мыслимые химические превращения.

Можно предположить, что алкоголяты будут атаковать атом углерода бромистого метила, при этом становится возможным по-

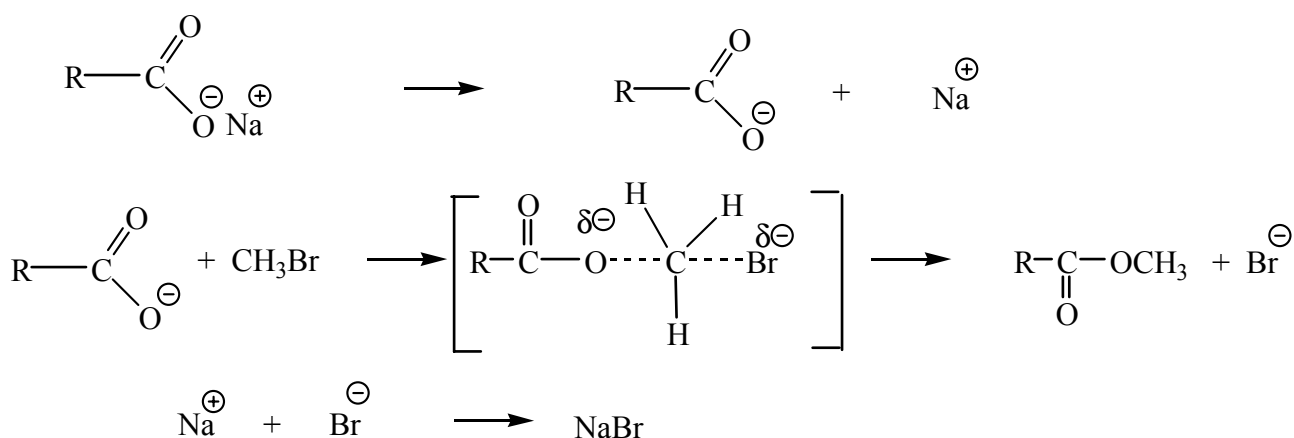
лучение простых эфиров, например:



В квадратных скобках в рассмотренной выше схеме приведена предполагаемая структура переходного состояния. Подход к интерпретации реакций с позиций кулоновских взаимодействий позволяет предсказать направление первоначальной атаки реагентом молекулы субстрата. Дальнейшее развитие процесса мы домысливаем: предполагаем, что будет образовываться связь О-С и разрываться связь С-Br с образованием аниона брома. Энергетика двух последних процессов в рамках кулоновского подхода не анализируется.

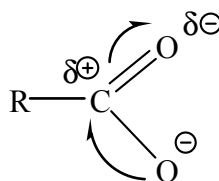
Взаимодействие галоидных алкилов с алкоголями действительно является одним из методов получения простых эфиров. В литературе это превращение получило название реакции Вильямсона.

Продолжая логику предыдущего рассуждения, мы легко можем расширить круг атакующих агентов: реакция замещения атома брома в бромистом метиле должна носить общий характер при его взаимодействии с различными нуклеофильными частицами. Можно предположить, что соли карбоновых кислот могут также взаимодействовать с бромистым метилом с образованием сложных эфиров:



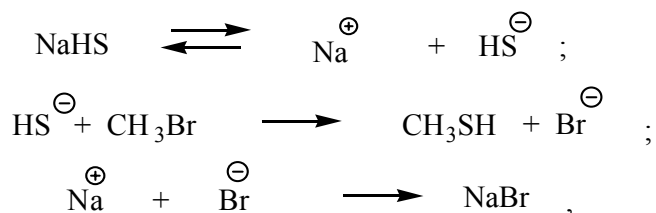
Действительно, взаимодействие солей карбоновых кислот с галоидными алкилами является одним из методов получения сложных эфиров.

Кулоновский подход позволяет высказать определенные соображения об активности карбоксилат-анионов и алколят-анионов в рассматриваемых превращениях. Отрицательный заряд на атоме кислорода в анионе карбоновой кислоты делокализован:

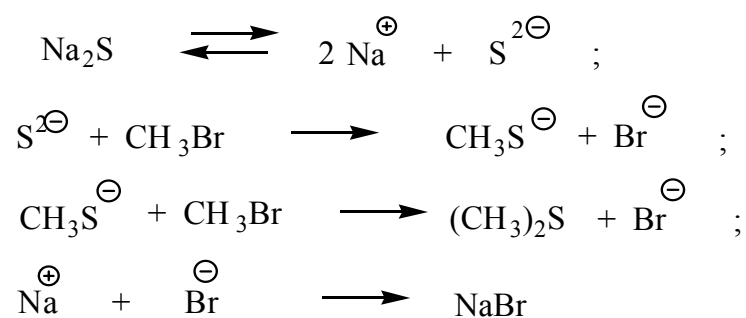


В то же время в алколят-анионах отрицательный заряд в существенной степени локализован на одном атоме кислорода. Отсюда можно предположить, что реакции бромистого метила с алколятами будут протекать быстрее, чем с солями карбоновых кислот. Такое явление действительно обнаруживается экспериментально.

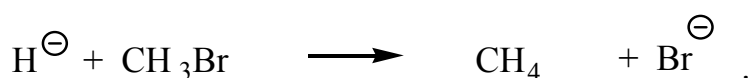
Взаимодействие галоидных алкилов с гидросульфидом натрия приводит к получению меркаптанов:



а реакция с сульфидом натрия - к получению сульфидов:

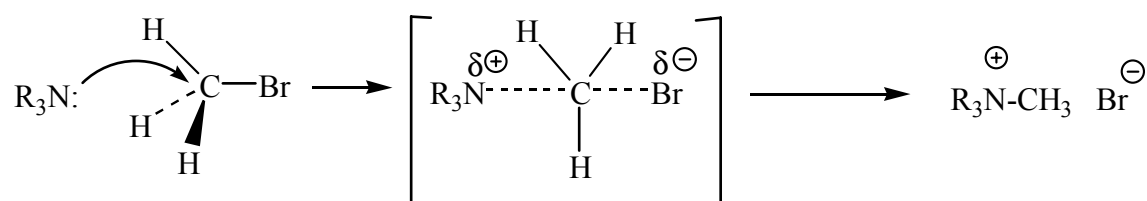


В качестве нуклеофила, очевидно, может выступать и гидрид-ион:



Взаимодействие галоидных алкилов с гидридом натрия (NaH) гидридом алюминия (LiAlH_4) является методом получения углеводородов из галоидных алкилов.

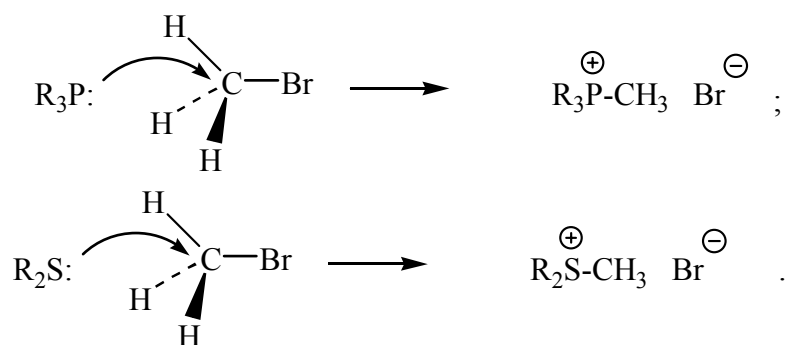
Выше рассматривались реакции бромистого метила с нуклеофилами, имеющими отрицательный заряд. Но в качестве нуклеофилов могут выступать соединения, имеющие атомы с неподеленными парами электронов. Мы можем предполагать следующее направление реакции при взаимодействии третичных аминов с бромистым метилом:



Взаимодействие третичных аминов с галоидными алкилами с образованием четвертичных аммонийных солей - известное превращение, получившее название реакции Меншуткина. Это взаимодействие лежит в основе получения катионных поверхностно-активных веществ.

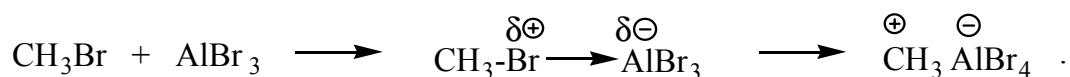
Аналогично реагируют с галоидными алкилами органические

фосфины, сульфиды:

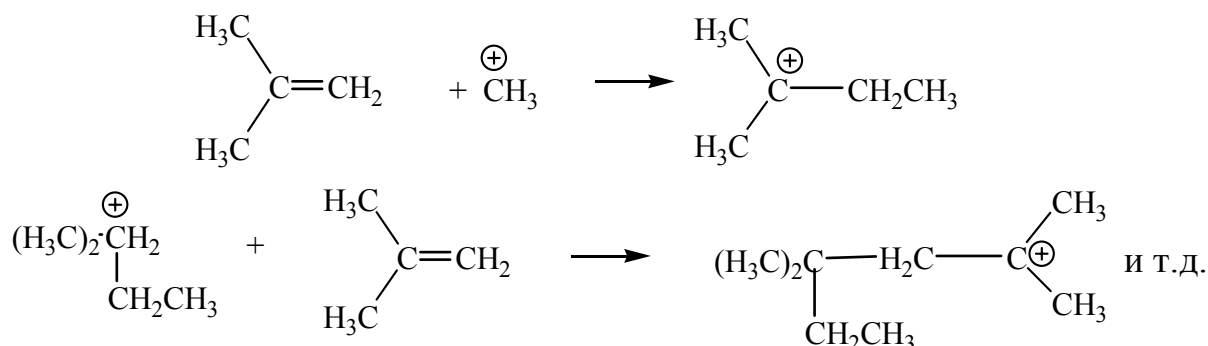


В первом случае образуются четвертичные фосфониевые соли, во втором случае – третичные сульфониевые соли.

В рамках кулоновского приближения активность бромистого метила в реакциях с различными нуклеофилами зависит от величины частичного положительного заряда на атоме углерода. Можно целенаправленно изменить его величину. Атом брома в бромистом метиле имеет неподеленные электронные пары (является основанием Льюиса) и способен комплексоваться с кислотами Льюиса, например, бромистым алюминием:

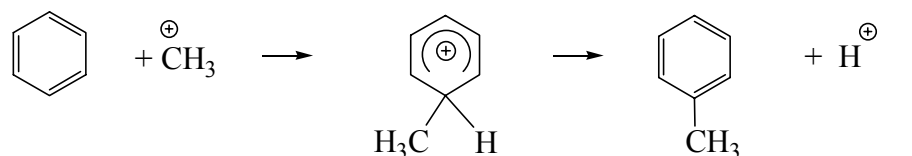


Это взаимодействие приводит к образованию метильного катиона, который уже легко реагирует с относительно слабыми нуклеофилами, например, инициирует полимеризацию изобутилена:

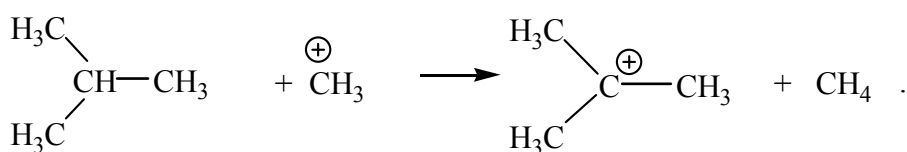


Данный тип превращения лежит в основе промышленного способа получения полиизобутилена.

Метильный катион способен атаковать ароматическое ядро (электрофильное ароматическое замещение) с образованием метилпроизводных ароматических соединений, например:



Карбениевые ионы способны отрывать гидрид-ионы от предельных углеводородов с образованием новых карбениевых ионов:



Последний тип реакций имеет важное значение в процессах каталитического крекинга углеводородов, который в настоящее время стал основным методом переработки нефтепродуктов.

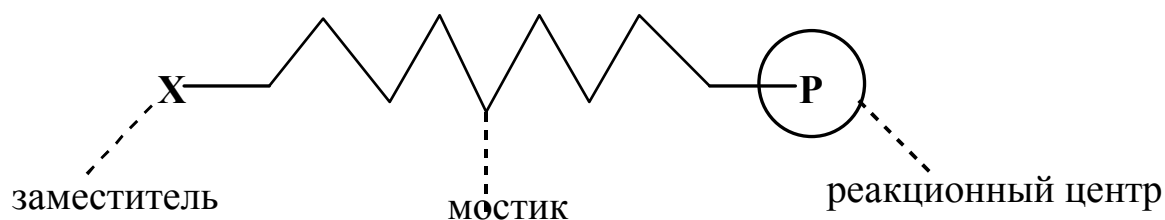
Рассмотренные реакции с участием бромистого метила показывают, как привлечение кулоновских представлений позволяет понять возможность проведения самых разнообразных превращений с получением соединений различных классов. Становится понятной логика каталитических превращений (реакции с использованием AlBr_3): катализатор привел к генерации частиц с большим положительным зарядом. Кулоновское взаимодействие такой системы с атомами молекулы второго реагента становится достаточно существенным даже в тех случаях, когда они имеют относительно малый частичный отрицательный заряд.

Реакции с участием бромистого метила иллюстрируют важность знания распределения электронной плотности в молекулах. Малое количество атомов в молекуле бромистого метила позволяет судить об этом распределении простым

сопоставлением электроотрицательностей валентно-связанных атомов. Однако молекулы органических соединений часто имеют сложное строение, они могут содержать много атомов, различного типа связи. В этом случае для анализа распределения электронной плотности молекул требуются знания о распространении электронных эффектов по цепи атомов молекул.

2.3. Механизмы передачи эффектов заместителей в молекулах на реакционный центр

Структуру реагентов в различных химических превращениях можно рассматривать как состоящую из реакционного центра **Р**, заместителей **Х** и мостика, связывающего заместители с реакционным центром:

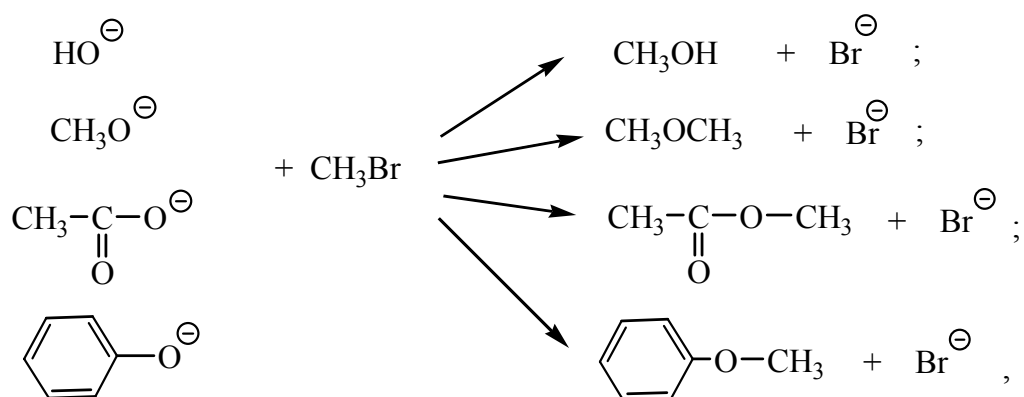


Под реакционным центром понимают отдельные атомы или группу атомов в молекулах, непосредственно вовлекаемых в акт химического превращения.

Под заместителями понимают атомы или группы атомов, природа которых меняется в серии однотипных превращений. Серию однотипных превращений называют реакционной серией.

Мостиком между заместителем и реакционным центром называют атомы или группы атомов, соединяющие заместители и реакционный центр друг с другом. Строение мостика остается неизменным в пределах одной реакционной серии.

Если мы рассмотрим, например, ряд превращений:



то увидим, что все они являются однотипными: во всех реакциях в элементарном акте происходит атака атомом кислорода нуклеофильных агентов атома углерода бромистого метила. Таким образом, рассматриваемые реакции образуют реакцию серию.

Со стороны нуклеофильных агентов реакционным центром является атом кислорода, несущий отрицательный заряд. Группы атомов H, CH₃, CH₃CO, C₆H₅ (у каждого из приведенных соединений, соответственно) при атоме кислорода являются заместителями. Они взаимодействуют с заряженным кислородом и изменяют величину отрицательного заряда на нем, и тем самым изменяют интенсивность кулоновских взаимодействий в элементарном акте реакции. Именно поэтому возникает различная активность рассматриваемых нуклеофилов в реакциях с одним и тем же соединением – бромистым метилом.

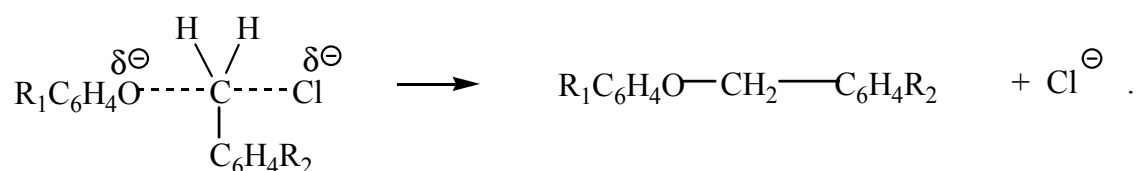
Заместители в рассматриваемых нуклеофильных агентах непосредственно связаны с реакционным центром, т.е. мостик, связывающий заместители и реакционный центр, отсутствует.

Со стороны бромистого метила в рамках кулоновских представлений реакционным центром является атом углерода. Этот реакционный центр содержит в качестве заместителя атом брома, природа которого обуславливает возможность протекания всех рассматриваемых реакций.

Можно рассмотреть другой круг химических превращений – взаимодействие замещенных фенолят-анионов с замещенными бензилхлоридами:



Реакции приводят к замещенным бензиловым эфирам фенолов. Рассматриваемые превращения также относятся к однотипным: в переходном состоянии всех этих превращений происходит атака атомом кислорода фенолят-аниона атома углерода бензилхлоридов:



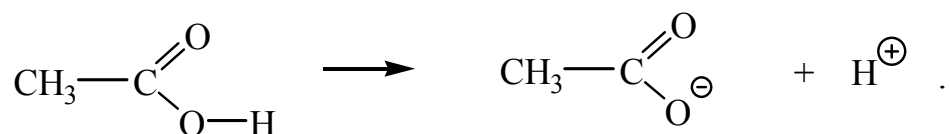
В рассматриваемых реагентах можно менять природу заместителей R_1 и R_2 (например, CH_3O , CH_3 , H , Cl , Br , CN , NO_2). Влияние этих заместителей на реакционные центры (атом кислорода в фенолят-анионах и атом углерода, связанный с хлором в бензилхлоридах) передается через мостики – ароматические ядра. Величины частичных зарядов на реакционных центрах в данном случае зависят как от природы заместителя, так и от того, насколько хорошо может передавать мостик эффекты заместителей на реакционный центр.

В зависимости от природы мостика, соединяющего заместители и реакционный центр, различают два механизма передачи электронных эффектов – индуктивный (индукционный) эффект и эффект сопряжения (мезомерный эффект).

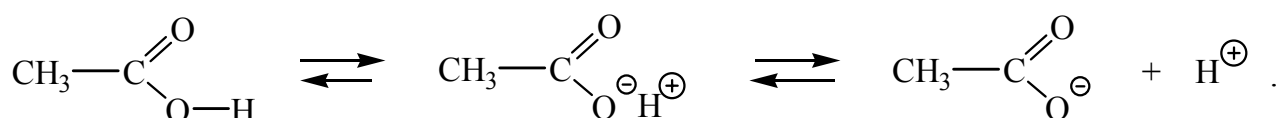
Под индуктивным эффектом (I -эффект) понимают эффект заместителя, передаваемый на реакционный центр в результате последовательной поляризации *простых* связей. Иллюстрацией

проявления индуктивного эффекта может служить влияние заместителей на константы диссоциации замещенных уксусных кислот.

Уксусная кислота проявляет свойства слабой кислоты и способна диссоциировать на ионы в соответствии с уравнением

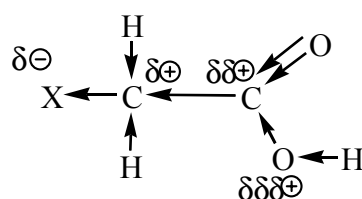


Диссоциацию кислоты можно представить как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит гетеролиз связи (разрушение с образованием ионов) O-H с образованием тесной ионной пары, на второй стадии – пространственное разделение образовавшихся ионов:



Такое рассмотрение позволяет конкретизировать энергетические затраты при диссоциации. На первой стадии затрачивается энергия на разделение зарядов при гетеролизе связи O-H, на второй стадии - энергия на преодоление кулоновских сил притяжения между атомом кислорода карбоксильной группы и протоном. Чем меньше эти энергии, тем легче будет происходить процесс диссоциации.

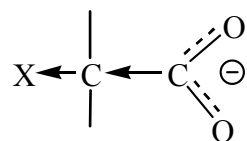
Замена атома водорода в метильной группе уксусной кислоты на электроноакцепторный заместитель X (заместитель с *-I*-эффектом; знак эффекта определяется по знаку заряда, приобретаемого заместителем) будет приводить к поляризации связи C-X:



В результате заместитель X приобретает частичный отрицательный заряд (δ^-), а атом углерода, соединенный с ним – частичный положительный заряд (δ^+). Этот заряд будет поляризовать прилегающие С-Н-связи и простую углерод-углеродную связь. В результате атом углерода карбоксильной группы приобретает дополнительный положительный заряд ($\delta\delta^+$), который является меньшим по величине, чем на первом атоме углерода. Возникший частичный положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы будет поляризовать электроны карбоксильной связи и электроны простой связи С-О. Как следствие, атом кислорода гидроксильной группы приобретает частичный положительный заряд (но меньшей величины, чем на атоме углерода карбоксильной группы, что обозначено символом $\delta\delta^+$), который, в свою очередь, будет поляризовать связь О-Н.

Увеличение полярности связи О-Н в основном состоянии означает, что уже произошел ее частичный гетеролиз. Поэтому необходимы меньшие энергетические затраты на разделение зарядов при ее разрушении.

В анионе уксусной кислоты, содержащей электроноакцепторный заместитель, возможности оттягивания электронов увеличиваются:



Это обусловлено тем, что анион карбоксильной группы является системой с $+I$ -эффектом (на группе $-\text{COO}^-$ при гетеролизе возникает отрицательный заряд, который сам поляризует связь С-С. Направление поляризации способствует уменьшению величины отрицательного заряда на анионе карбоксильной группы). В результате атом углерода, связанный с

заместителем X, приобретает частичный отрицательный заряд. Поскольку на нем увеличивается электронная плотность, то и стягивать ее с этого атома становится легче. В результате этих взаимодействий часть электронной плотности, первоначально локализованной на атомах кислорода аниона карбоксильной группы, перераспределяется на заместитель X. Из-за этого величины отрицательного заряда на атомах кислорода карбоксильной группы уменьшаются, и требуется меньше энергии для пространственного разделения протона и аниона карбоновой кислоты.

Таким образом, введение электроноакцепторного заместителя в молекулу уксусной кислоты будет приводить к уменьшению энергетических затрат как на гетеролиз связи O-H, так и на пространственное разделение катиона и аниона. Такая замещенная кислота должна легче диссоциировать на ионы, чем незамещенная.

Если последовательно замещать атомы водорода в метильной группе уксусной кислоты на электроотрицательные группы, то отрицательный заряд на атомах карбоксильной группы все больше будет уменьшаться, и сила кислот при этом должна увеличиваться.

На рис.25 приведено распределение зарядов в уксусной кислоте и ее хлорпроизводных, а также в соответствующих анионах.

Приведенные данные дают полное представление о том, как осуществляется поляризация при последовательном увеличении количества электроноакцепторных групп. В недиссоциированных кислотах при увеличении количества атомов хлора в молекуле происходит последовательное возрастание частичного положительного заряда на атоме водорода гидроксильной группы, а в анионах кислот наблюдается уменьшение частичных отрицательных зарядов.

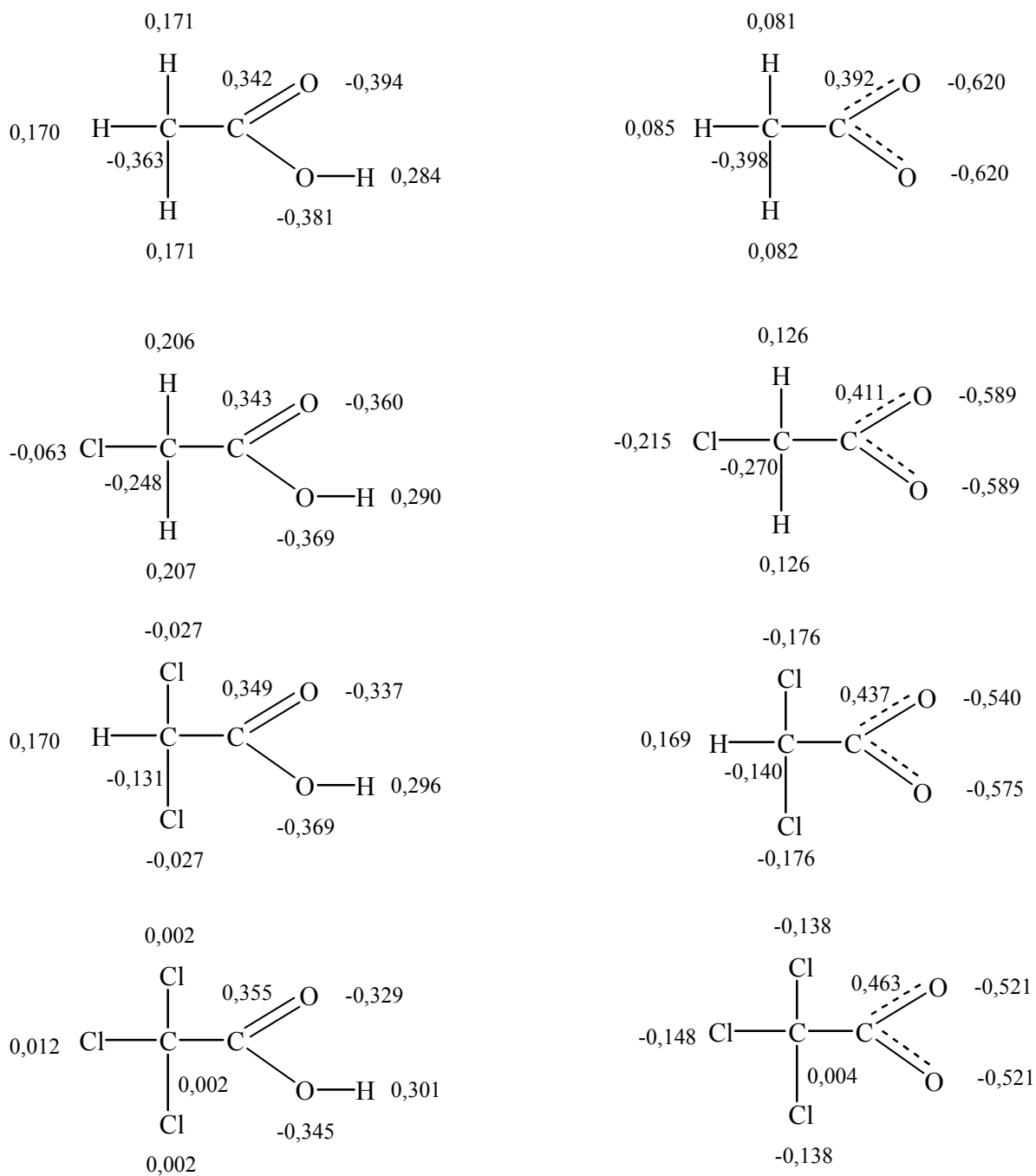


Рис.25. Распределение зарядов (в величинах заряда электрона) в уксусной кислоте и ее хлорпроизводных, а также в анионах соответствующих кислот. Приведены результаты расчета квантовохимическим полуэмпирическим методом AM1

В табл.4 указаны константы диссоциации замещенных хлоруксусных кислот.

Таблица 4

Константы диссоциации замещенных хлоруксусных кислот
при 25⁰С в воде

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Уксусная	CH ₃ COOH	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76
Монохлоруксусная	ClCH ₂ COOH	$1.35 \cdot 10^{-3}$	2.87
Дихлоруксусная	Cl ₂ CHCOOH	$5.01 \cdot 10^{-2}$	1.30
Трихлоруксусная	Cl ₃ CCOOH	$2.29 \cdot 10^{-1}$	0.64

Из приведенных данных следует, что переход от уксусной к трихлоруксусной кислоте сопровождается увеличением констант диссоциации более чем в 10 000 раз.

Индуктивный эффект уменьшается при увеличении расстояния между заместителем и реакционным центром. Данное явление наглядно иллюстрируют константы диссоциации хлорзамещенных масляных (бутановых) кислот (табл.5).

Таблица 5

Константы диссоциации замещенных масляных кислот
при 18⁰С в воде

Кислота	K_a
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
Cl-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	$3,0 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Ранее было рассмотрено влияние заместителей с –I-эффектом на силу карбоновых кислот. Если заместители обладают

электронодонорными свойствами (+I-эффект), то их влияние на силу кислот будет противоположным. Так, если уксусная кислота обладает константой диссоциации, равной $1,74 \cdot 10^{-5}$, то триметилуксусная кислота $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ имеет константу диссоциации, равную $0,95 \cdot 10^{-5}$.

Кроме механизма передачи индуктивного эффекта, основанного на последовательной поляризации химических связей, рассматривают и другой путь его распространения – прямое электростатическое взаимодействие заряженных центров заместителей с реакционным центром. Такой механизм передачи электронных взаимодействий получил название эффекта поля, или фельд-эффекта (*F*-эффект).

Если рассматривать взаимодействие двух заряженных центров в молекуле, то количественно величину эффекта поля можно охарактеризовать энергией кулоновского взаимодействия между ними:

$$E = \frac{q_1 \cdot q_2}{R},$$

где q_1 и q_2 – величины взаимодействующих зарядов, R – расстояние между ними.

Расстояние между взаимодействующими зарядами может оказаться разным для различных конформеров. Отсюда следует, что в разных конформерах величина проявляемого эффекта поля будут отличаться. В то же время индуктивный эффект должен сохранять свою неизменную величину, поскольку порядок соединения атомов в молекулах, характер связи в различных конформерах один и тот же. Указанное явление показано ниже на примере взаимодействия заряженных центров бетаина β -аланина (3-аминопропионовой кислоты) - рис.26.



Рис. 26. Кулоновские взаимодействия в различных конформерах бетаина β -аланина

На рис.26 показаны расстояния R_1 и R_2 между атомом азота в бетаине β -аланина и центром тяжести отрицательных зарядов в ионизированной карбоксильной группе. Расстояние R_2 больше, чем R_1 . Отсюда следует, что для рассматриваемых двух конформеров будут отличаться и энергии кулоновского взаимодействия.

Различия в интерпретации влияния заместителей на реакционную способность в рамках представлений об индуктивном эффекте и эффекте поля иллюстрирует следующий пример. В табл.6 приведены константы скоростей реакций второго порядка для взаимодействия замещенных этиловых эфиров уксусной кислоты с гидроксил-анионом (щелочной гидролиз):

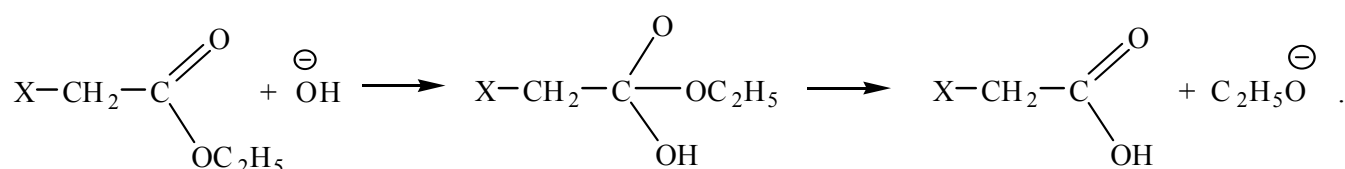


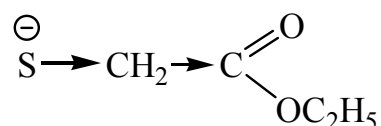
Таблица 6

Константы скорости реакций второго порядка взаимодействия гидроксил-аниона с замещенными этилацетатами при 25°C

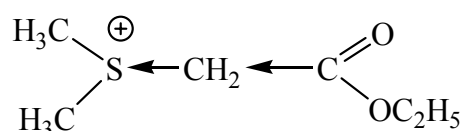
Замещенный этилацетат	k_2 , л/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$1,11 \cdot 10^{-1}$
$^\ominus\text{SCH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$6,40 \cdot 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$2,04 \cdot 10^2$

Незамещенный этилацетат в приведенном выше примере является системой, относительно которой ведется сопоставление. Введение в этилацетат заместителя с отрицательным зарядом приводит к понижению активности системы в условиях щелочного гидролиза, заместитель с положительным зарядом, наоборот, увеличивает реакционную способность.

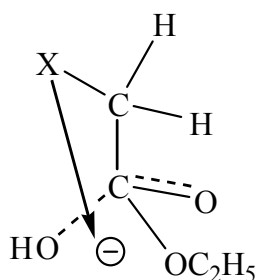
В рамках индуктивного эффекта пониженную активность аниона этилового эфира меркаптоуксусной кислоты можно интерпретировать как следствие понижения частичного положительного заряда на атоме углерода из-за последовательной поляризации связей:



При введении же заместителя с положительным зарядом происходит прямо противоположное явление: последовательная поляризация связей увеличивает положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что облегчает его атаку анионом гидроксила:



С позиций эффекта поля наблюдаемые эффекты могут быть трактованы несколько иначе. При наличии в молекуле замещенного этилацетата заместителя с отрицательным зарядом в переходном состоянии возникают кулоновские силы отталкивания между отрицательно заряженными центрами:



Эти взаимодействия вызывают повышение энергии переходного состояния, что ведет к понижению реакционной способности. Если же заместитель в замещенном этилацетате имеет положительный заряд, то в переходном состоянии возникают электростатические силы притяжения, которые вызывают понижение энергии системы.

С позиций рассмотрения влияния заместителей в данных реакциях в рамках эффекта поля следует, что структуры переходных состояний в случае анионных и катионных заместителей должны несколько отличаться. Учитывая, что вокруг С-С-связи возможно свободное вращение, анионный заместитель должен пространственно разместиться в переходном состоянии так, чтобы расстояние между взаимодействующими отрицательными зарядами было максимальным. Именно при таком расположении энергия кулоновского отталкивания будет минимальной.

В случае же заместителя с положительным зарядом ситуация противоположная: вокруг С-С-связи должен совершиться поворот, обеспечивающий минимальное расстояние между взаимодействующими центрами.

Интерпретируя реакционную способность с позиций эффекта поля, в приведенном выше примере мы пренебрегли изменением частичных зарядов при введении заместителей на карбонильном атоме углерода замещенных этилацетатов. В реальных системах, конечно, различие в реакционной способности определяется как индуктивным эффектом, так и эффектом поля.

Взаимодействие какой-либо полярной связи с частично заряженным центром переходного состояния в рамках эффекта поля рассматривают как результат парного кулоновского взаимодействия (рис.27).

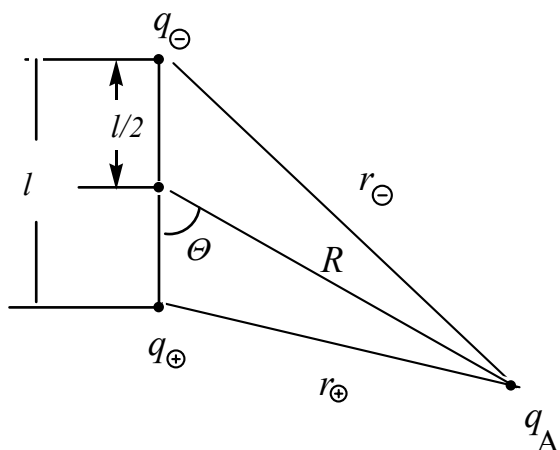


Рис. 27. Схема взаимодействия диполя связи в молекуле, несущем заряды q_+ , q_- с центром, имеющим заряд q_A

Суммарная энергия электростатического взаимодействия в рассматриваемой системе может быть выражена уравнением (2.7).

$$E = \frac{q_+ \cdot q_A}{r_+} + \frac{q_- \cdot q_A}{r_-} \quad (2.7)$$

В уравнении (2.7) члены в правой части имеют различные знаки: один из них соответствует притяжению, другой – отталкиванию.

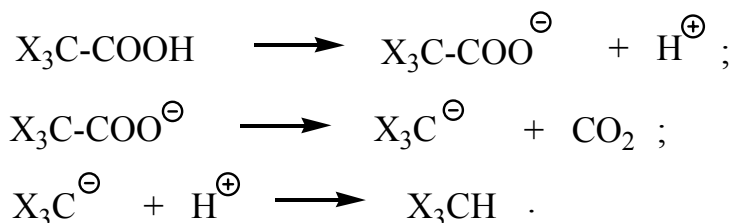
Для случая $\frac{l}{R} \ll 1$ уравнение (2.7) приближенно может быть выражено в виде:

$$E = \frac{q_A \cdot \mu \cdot \cos \Theta}{R^2} \quad (2.8)$$

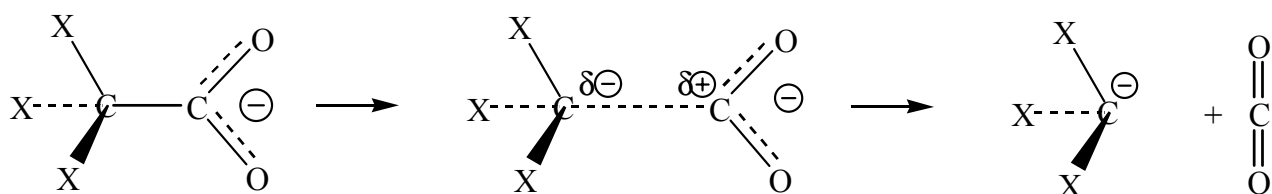
где μ – дипольный момент полярной связи, равный величине:

$$\mu = q_+ \cdot l \quad (2.9)$$

Примером проявления эффекта поля, обусловленного взаимодействием полярных связей с заряженным реакционным центром, может служить декарбоксилирование тригалогенуксусных кислот. Эти реакции развиваются в соответствии со следующим механизмом:



Стадией, лимитирующей скорость реакции, является вторая стадия, в ходе которой происходит гетеролитическое разрушение углерод-углеродной связи:



При изучении реакций декарбоксилирования трихлоруксусной и трифторуксусной кислот в растворе этиленгликоля в первом случае была получена энергия активации равная 31,6 ккал/моль, во втором – 42,0 ккал/моль. Указанные отличия обуславливают при 250⁰С различие в реакционной способности трихлоруксусной и трифторуксусной кислот более чем в 10⁵ раз.

Фтор является самым электроотрицательным элементом в периодической системе элементов. Казалось бы, в переходном состоянии стадии распада тригалогенацетатных анионов атомы фтора в наибольшей степени должны оттягивать на себя частичный отрицательный заряд, возникающий на атоме углерода, связанном с ним. Отсюда возникает посылка для прогнозирования большей скорости распада трифторуксусной кислоты по сравнению с трихлоруксусной. Однако экспериментально фиксируется противоположное явление. Наблюдаемое несоответствие объясняется тем, что связи С-Ф являются более полярными, чем связи С-Cl (причиной является различие в электроотрицательностях галогенов), поэтому связи С-Ф сильнее взаимодействуют с частичным отрицательным зарядом на карбоксильной группе, чем связи С-Cl. Это ведет к тому, что растяжение связи С-С в трифторацетатном анионе требует больших энергетических затрат (этот процесс реально происходит в переходном состоянии), чем в случае трихлорацетатного аниона.

Отсюда возникает большая энергия активации для распада трифторуксусной кислоты по сравнению с трихлоруксусной.

Часто под термином «индуктивный эффект» также понимают передачу эффектов заместителей на реакционный центр и вследствие последовательной поляризации связей, и прямо через пространство. Иногда эти эффекты называют также «полярными».

Видную роль в развитии представлений об индуктивном эффекте в его широком смысле сыграл казанский ученый Верещагин Александр Николаевич (1938-1989). Верещагин А.Н. являлся крупным специалистом в области исследования поляризации молекул, индуктивного эффекта, проблем внутримолекулярных электронных взаимодействий, их взаимосвязи со стереохимией и реакционной способностью. Верещагин А.Н. является автором монографии «Индуктивный эффект» (М., 1987), ставшей, к сожалению, в настоящее время библиографической редкостью.

Вещества с простыми связями являются далеко не единственными классами органических соединений. Во многих случаях заместители и реакционный центр оказываются разделенными мостиками, содержащими сопряженные кратные связи. В этом случае эффекты заместителей передаются как за счет индукционного эффекта, так и за счет поляризации π -электронов кратных связей. Передача электронных эффектов на реакционный центр за счет поляризации π -электронов кратных связей получила название эффекта сопряжения, или мезомерного эффекта. Этот эффект обозначается символами S или M .

π -Электроны кратных связей обладают высокой подвижностью (высокой поляризуемостью), поэтому эффект сопряжения по системе кратных связей передается практически без затухания.

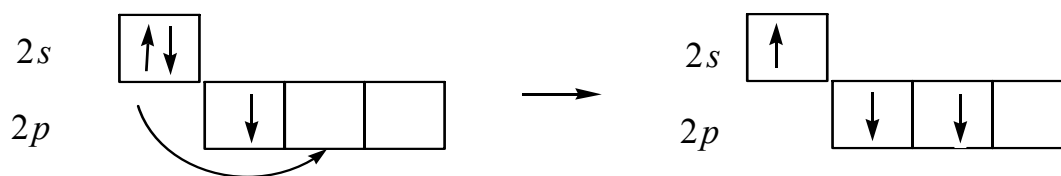
Для понимания эффекта сопряжения рассмотрим характер электронных взаимодействий в ряду простейших систем —

замещенных этиленов. Анализ этих взаимодействий требует учета электронной структуры заместителей.

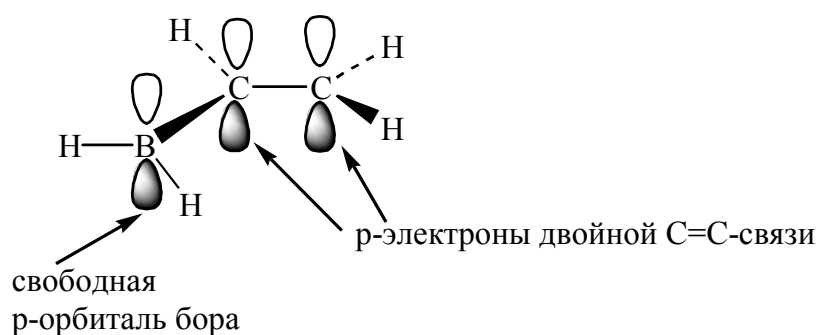
Рассмотрим, как будет распределяться π -электронная плотность в винилборане:



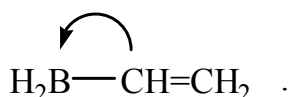
Электронная конфигурация атома бора соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^1$. Трехвалентное состояние атома бора достигается путем переноса одного электрона из $2s$ ячейки в свободную $2p$ -ячейку, при этом вакантной остается одна $2p$ -орбиталь:



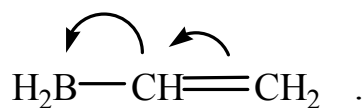
В трехвалентном состоянии атома бора осуществляется sp^2 -гибридизация. Атом углерода является более электроотрицательным, чем атом бора. Ниже приведено π -электронное строение винилборана:



Если свободная p -орбиталь будет ориентирована относительно π -электронов двойной связи таким образом, что между ними становится возможным эффективное перекрывание (показано на приведенной выше схеме), то частично π -электроны с соседнего с атомом бора углерода перейдут на атом бора:

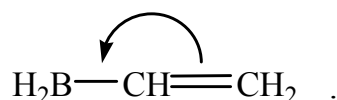


Однако при этом возрастает электроотрицательность атома углерода. Такой атом углерода притягивает к себе π -электроны двойной связи:

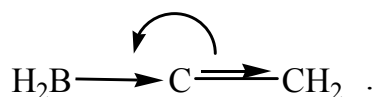


В результате этого взаимодействия H_2B -группа приобретает частичный отрицательный заряд (этот заместитель обладает $-C$ (или $-M$)-эффектом; знак эффекта определяется по знаку заряда, приобретаемого заместителем при взаимодействии с π -системой), двойная углерод-углеродная связь поляризуется, на ней возникают частичные положительные и отрицательные заряды.

Графически характер электронных взаимодействий в подобных системах изображают одной стрелкой во избежание загромождения рисунка множеством стрелок:



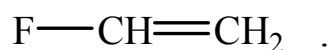
Таким образом, сопряжение в рассматриваемой системе обедняет двойную углерод-углеродную связь электронами (придает ей электрофильный характер) и поляризует ее. Однако характер электронных взаимодействий в винилборане нами пока рассмотрен не в полной мере. Ранее упоминалось, что атом бора является менее электроотрицательным, чем атом углерода. Последнее обстоятельство обуславливает проявление BH_2 -группой $+I$ -эффекта, который действует независимо от эффекта сопряжения. По эффекту сопряжения H_2B -группа притягивает к себе электроны, а по индуктивному эффекту, наоборот, вызывает увеличение электронной плотности на атомах углерода. Суммарные изменения электронной плотности в молекуле изображаются графической формулой:



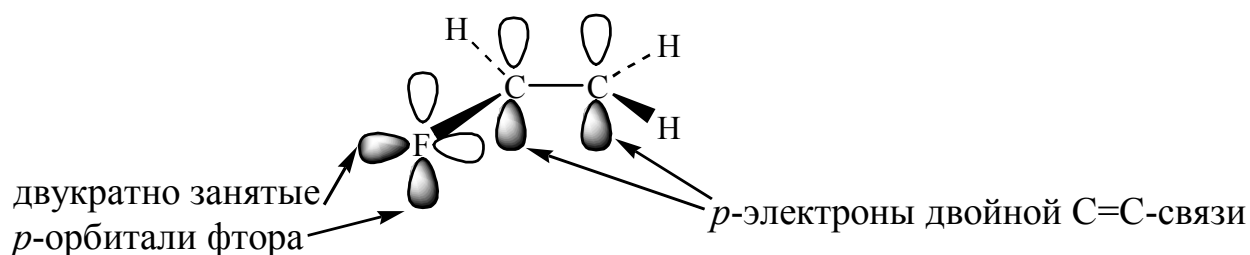
С точки зрения проявления $\text{H}_2\text{В}$ -группой двух противоположных по знаку электронных эффектов ($-C$ и $+I$) уже невозможно однозначно судить о нуклеофильности и электрофильности двойной связи. Если $-C$ -эффект преобладает над $+I$ -эффектом, то двойная связь обедняется электронами и становится электрофильной. Если же $+I$ -эффект выражен сильнее, чем $-C$ -эффект, то ситуация прямо противоположная: двойная связь приобретает нуклеофильный характер. Следовательно, выше для выяснения истинного электронного характера ВН_2 -группы необходимо привлечение каких-либо дополнительных данных.

Причиной появления эффекта сопряжения в рассматриваемом выше примере является наличие на заместителе вакантной p -орбиты. Сопряжение π -электронов двойной связи с этой орбитой приводит к выигрышу в энергии (эффект сопряжения понижает потенциальную энергию системы) так как при этом снижается электрон-электронное кулоновское отталкивание π -электронов на занятой орбитали элемента.

Несколько иной характер взаимодействия наблюдается в винилфториде:

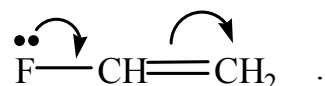


Электронная конфигурация атома фтора выражается формулой: $1s^2 2s^2 2p^5$. Атом фтора обладает одним неспаренным электроном, что обуславливает его одновалентное состояние. Фтор является самым электроотрицательным элементом. Наличие неподеленных пар электронов у атома фтора приводит к возможности перекрывания одной из них с π -электронами двойной связи:



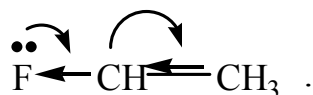
Эта возможность реализуется, если одна из занятых *p*-орбиталей атома фтора и *p*-орбиталь электрона атома углерода, связанного с фтором, будут находиться в одной плоскости.

Смещение электронов неподеленной пары атома фтора в сторону атома углерода будет приводить к увеличению электронной плотности на нем. Далее этот атом углерода поляризует двойную связь:



В результате этого взаимодействия атом фтора приобретает частичный положительный заряд (фтор как заместитель в ненасыщенных системах обладает +С-эффектом). На двойной связи возникает избыточный частичный отрицательный заряд (эффект сопряжения в данном случае приводит к тому, что двойная связь приобретает нуклеофильный характер). Кроме того, происходит поляризация π -электронов двойной связи.

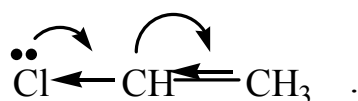
Характер электронных взаимодействий в фторэтилене не ограничивается эффектом сопряжения. Независимо от него действует индуктивный эффект, который вызывает прямо противоположное смещение электронов, обусловленное поляризацией простых связей (атом фтора как заместитель обладает +С и –I-эффектами). Суммарное изменение зарядов на атомах углерода этиленовой системы зависит от того, насколько один эффект преобладает над другим. Электронные взаимодействия в молекуле фторэтилена могут быть показаны графической формулой:



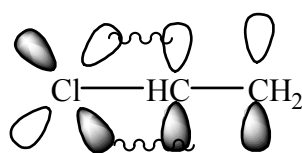
Причиной возникновения эффекта сопряжения в молекуле фторэтилена является делокализация неподеленной пары

электронов фтора на углеродные атомы этиленовой системы. Это явление сопровождается понижением энергии системы, так как при этом уменьшается электрон-электронное отталкивание пары электронов, изначально локализованной на одном атоме.

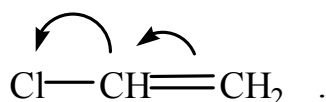
Более сложные взаимодействия наблюдаются в молекуле хлорэтилена. Электронная конфигурация атома хлора определяется формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^0$. Здесь реализуются все те же взаимодействия, что и в случае фторэтилена:



Однако появляется еще одно взаимодействие, обусловленное наличием у атома хлора вакантных d -орбит. В молекуле хлорэтилена становится возможным их взаимодействие с π -электронами углерод-углеродной связи:

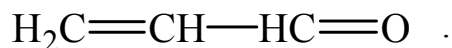


За счет d - π -взаимодействия электронная плотность с этиленовой системы смещается в сторону атома хлора:

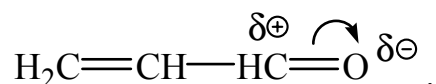


Таким образом, атом хлора в молекуле хлорэтилена за счет своей большей электроотрицательности проявляет $-I$ -эффект. Наличие на атоме хлора неподеленных пар электронов на $3p$ -орбиталях обуславливает его $+C$ -эффект, вакантные же $3d$ -орбитали атома хлора вызывают появление у него $-C$ -эффекта. Изменение электронной структуры двойной связи будет обусловлено всеми тремя эффектами.

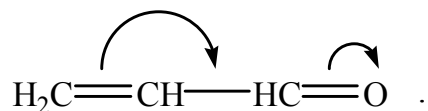
Наличие у заместителей при кратной связи вакантных орбит и неподеленных пар электронов не является единственной причиной возникновения эффекта сопряжения. Несколько иная ситуация реализуется, например, в акролеине:



Кратные связи в этой молекуле образуют единую сопряженную систему. Атом кислорода в карбонильной группе акролеина обладает большей электроотрицательностью, чем атом углерода, вследствие чего атом кислорода вызывает поляризацию π -электронов карбонильной группы: атом кислорода приобретает частичный отрицательный заряд, а карбонильный атом углерода – положительный:

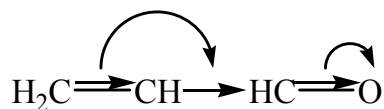


Карбонильный атом углерода с частичным положительным зарядом, в свою очередь, вызывает поляризацию π -электронов двойных связей:



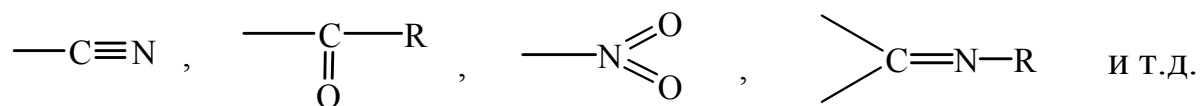
Результатом этого взаимодействия является увеличение электронной плотности на карбонильной группе (карбонильная группа обладает $-C$ -эффектом), частичный перенос электронной плотности с двойной углерод-углеродной связи на карбонильную группу придает $\text{C}=\text{C}$ -связи электрофильный характер, она дополнительно поляризуется. Большая электроотрицательность атома кислорода в акролеине служит причиной появления у него $-I$ -эффекта. Суммарное изменение электронного состояния углерод - углеродной связи в акролеине обусловлено как $-C$ -эффектом карбонильной группы, так и $-I$ -эффектом атома кислорода.

Графически эти эффекты могут быть изображены следующим образом:



Причиной появления у карбонильной группы –С-эффекта является то, что в рассматриваемом случае более электроотрицательный, чем атом углерода, атом кислорода связан π -связью с атомом углерода, включенного в единую сопряженную цепь. Неподеленные пары электронов атома кислорода в данном примере в сопряжении не участвуют. Они находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости π -системы карбонильной группы.

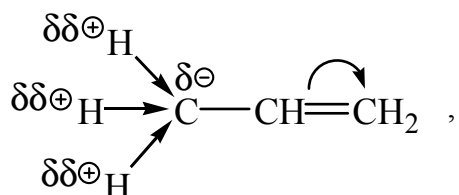
–С-Эффектом, кроме альдегидной ($-\text{CH}=\text{O}$) группы, обладают такие группы, как



Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что алкильные группы у двойной связи не являются инертными, они проявляют +С-эффект, который получил название эффекта сверхсопряжения. Экспериментально мезомерный эффект алкильных групп впервые был описан Натаном и Бекером, поэтому эффект сверхсопряжения иногда называют эффектом Натана-Бекера.

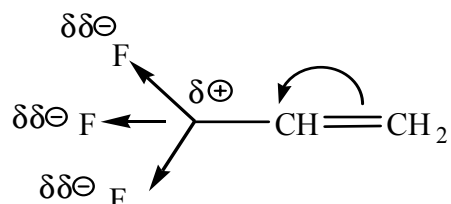
Существует ряд подходов, объясняющих возникновение эффекта сверхсопряжения. Простой и полезной является индукционная модель сверхсопряжения, предложенная Полингом и Уэллендом.

Если мы рассмотрим молекулу пропилена



то в ней атом углерода метильной группы несет частичный отрицательный заряд. Возникновение его обусловлено различием в электроотрицательности атомов водорода и углерода (см. табл.3): связи С-Н в метильной группе полярные, атомы водорода несут частичный положительный заряд, а атом углерода – отрицательный. Подвижные π -электроны в электрическом поле этого отрицательного заряда смещаются, происходит поляризация электронов двойной связи. Одновременно с поляризацией π -электронов происходит и поляризация простых связей. Таким образом, метильная группа обладает и $+C$ -, и $+I$ -эффектами.

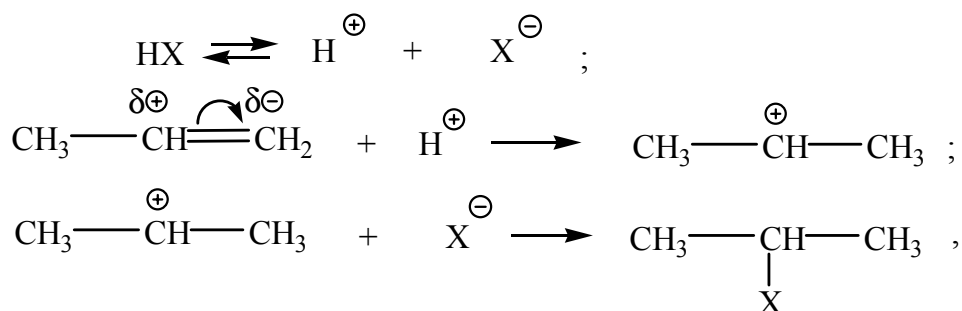
С позиций индукционной модели сверхсопряжения характер поляризации двойной связи в алкилпроизводных этилена должен измениться, если в алкильной группе вместо атомов водорода будут находиться атомы, более электроотрицательные, чем углерод. Это действительно наблюдается, например, в молекуле 3,3,3-трифторпропена:



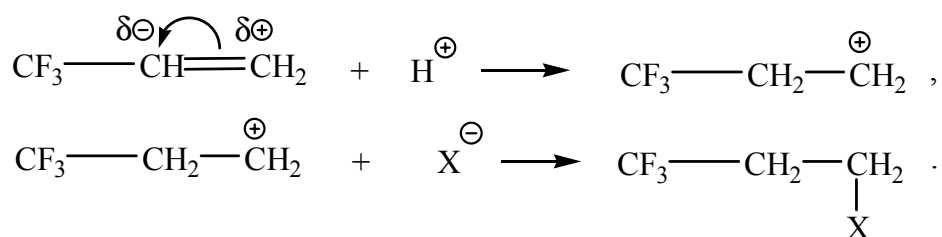
В трифторметильной группе бóльшая электроотрицательность атома фтора по сравнению с атомом углерода вызывает появление на нем частичного положительного заряда, который поляризует π -электроны двойной связи уже в противоположном. по сравнению с пропиленом, направлении. Положительный заряд атома углерода трифторметильной группы обуславливает поляризацию и простых связей. Таким образом, трифторметильная группа обладает и $-C$ -, и $-I$ -эффектами.

Различный характер поляризации двойных связей в пропилене и 3,3,3-трифторпропене согласуется с результатами присоединения

к ним галоидводородов. Если в реакциях присоединения галоидводородов к пропилену соблюдается правило Марковникова:



то их присоединение к 3,3,3-трифторпропену протекает вопреки правилу Марковникова:



В процессе анализа совместного проявления индукционного эффекта и эффекта сопряжения в ряде выше рассмотренных случаев отмечалось, что они действуют противоположно. Более того, наличие у заместителей одновременно неподеленных пар электронов и вакантных орбит приводит к тому, что невозможно однозначно предсказать и знак эффекта сопряжения.

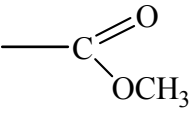
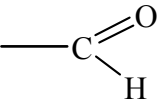
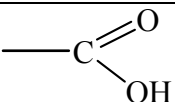
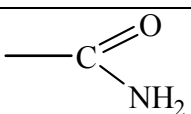
Изменение электронной плотности на реакционном центре является совокупным результатом действия всех рассмотренных выше факторов. Поэтому появляется необходимость в методах, позволяющих оценить это суммарное влияние.

Одним из таких методов является квантово-химический подход. В табл.7 приведено распределение зарядов на атомах углерода ряда замещенных этиленов, полученных в результате расчета полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3.

Таблица 7

Распределение электронной плотности (в единицах заряда электрона) на атомах углерода винильных соединений общей формулы $\begin{matrix} R_2 & & \\ & \diagup & \\ R_1 & & C=CH_2 \\ & \diagdown & \\ & 1 & 2 \end{matrix}$, полученное в результате расчета

квантово-химическим полуэмпирическим методом PM3

R_1	R_2	q_{C1}	q_{C2}
H	H	-0,3197	-0,3197
H	CH ₃	-0,2283	-0,3349
H	C≡N	-0,0646	0,3624
H		-0,2811	-0,2399
H		-0,3463	-0,2446
H		-0,2851	-0,2256
H		-0,2719	-0,2779
H	Cl	-0,2648	-0,3312
H	OCH ₃	-0,0765	-0,4142
CH ₃	CH ₃	-0,1288	-0,3387
Cl	Cl	-0,2357	-0,3270
F	F	-0,1683	-0,4073

Квантово-химические методы анализа распределения электронной плотности оказываются весьма полезными при рассмотрении сложных молекул, когда результирующий эффект обусловлен влиянием заместителей разных по природе. Примером такого рассмотрения может служить электронное строение молекулы 2,4-толуилендиизоцианата - важного мономера для получения полиуретанов (рис.28). Результаты расчета показывают

сложную поляризацию молекулы. Происходит существенная электронная деформация π -системы ароматического ядра. Протоны бензольной системы несут относительно большие частичные положительные заряды. Электронное распределение же на изоцианатных группах практически одинаково. Наибольший положительный заряд в молекулах сосредоточен на атомах углерода изоцианатных групп, которые с позиций контроля направления реакций кулоновскими взаимодействиями и будут реакционными центрами в превращениях с нуклеофильными реагентами.

На рис.29 приведено распределение зарядов в *транс*-3-циан- и *транс*-3-метоксипропеновых кислотах и их анионах. Эти данные получены расчетным путем. Циан-группа ($C\equiv N$) проявляет $-C$ и $-I$ -эффекты. Метокси-группа (CH_3O) обладает $+C$ и $-I$ -эффектами.

В недиссоциированных формах кислот циангруппа относительно метокси-группы проявляет электроноакцепторный характер (заряд $COOH$ -группы для цианзамещенной кислоты составляет $-0,080$, а для метоксизамещенной кислоты он равен $-0,109$).

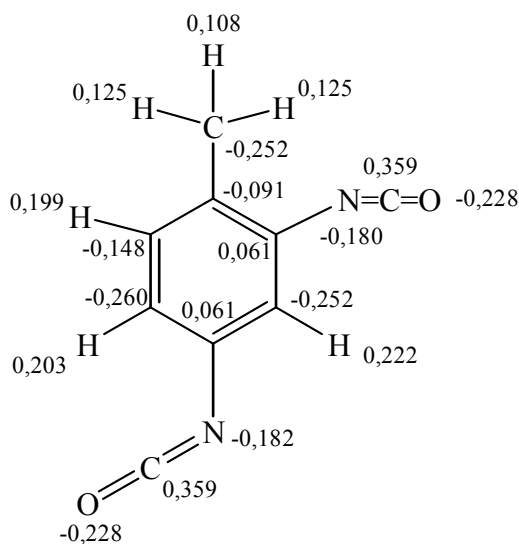


Рис.28. Распределение электронной плотности (в единицах заряда электрона) в молекуле 2,4-толуилендиизоцианата. Приведены результаты расчета полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1

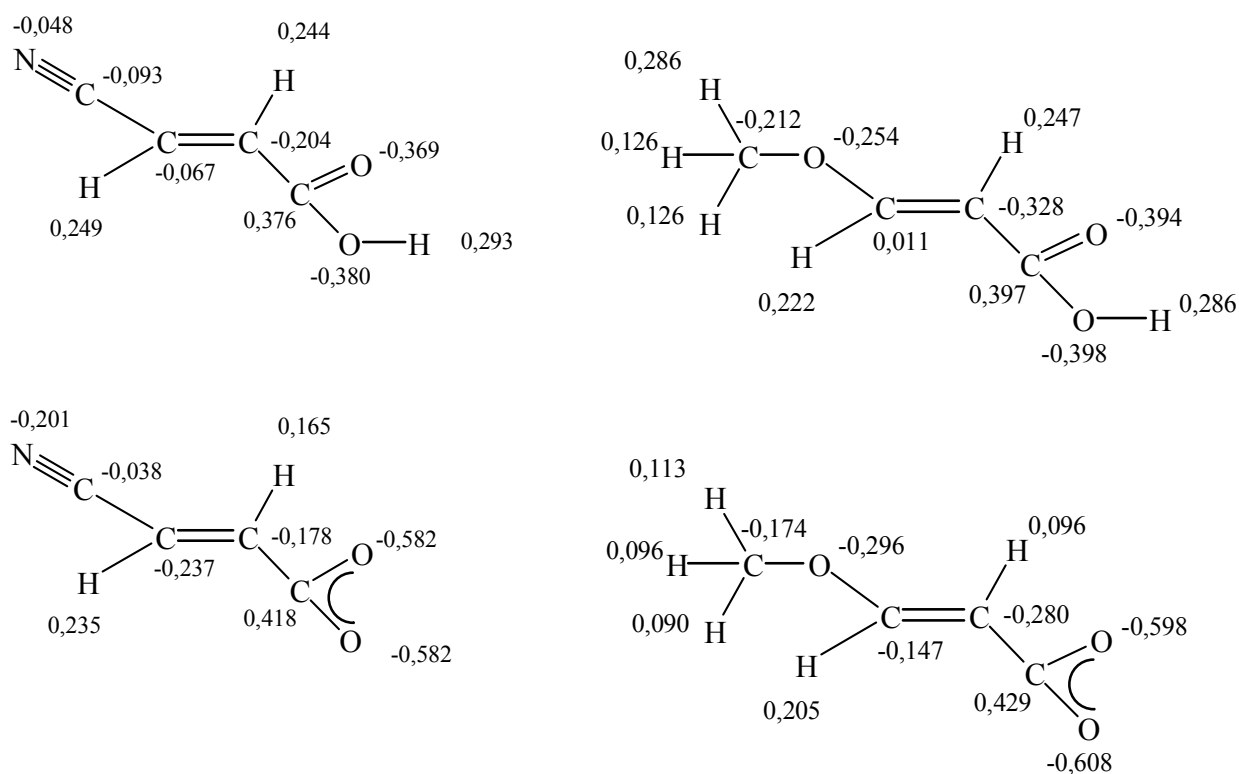


Рис.29. Распределение зарядов (в единицах заряда электрона) в *транс*-3-циан- и *транс*-3-метоксипропеновых кислотах и их анионах по результатам полуэмпирического квантово химического расчета AM1

Подобный же относительный характер этих групп сохраняется и в анионах кислот: заряд COO^- -группы для цианзамещенного аниона равен $-0,746$, а для метоксизамещенного аниона он составляет величину $-0,777$.

Таким образом, с позиций кулоновских взаимодействий *транс*-3-цианпропеновая кислота должна быть более сильной, чем *транс*-3-метоксипропеновая.

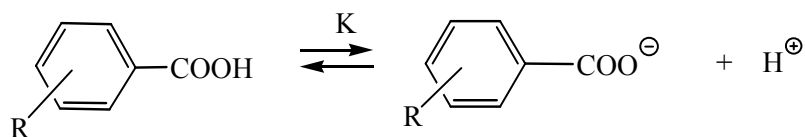
Распределение зарядов на циан- и метокси-группах существенно различное в недиссоциированный и диссоциированных формах кислот. Этиленовая связь, которая в рассматриваемом случае является мостиком между заместителями и карбоксильной группой, в зависимости от структуры соединений значительно меняет свою электронную структуру, причем в являе-

ние поляризации включаются и С-Н-связи непределного фрагмента.

Квантово-химические методы позволяют получить полную картину электронного распределения в самых различных молекулах. Ценность этого подхода сомнений не вызывает. Однако для получения этих данных приходится рассчитывать каждую молекулу отдельно. Это требует привлечения вычислительной техники, специальных программных средств, и сам расчет зачастую занимает продолжительное время. В связи с этим представляют интерес какие-либо другие подходы, позволяющие на количественном уровне оценить влияние заместителей на изменение электронных зарядов на атомах реакционных центров. Эти подходы были разработаны на основе изучения влияния заместителей на равновесие ряда модельных реакций.

2. 4 Количественная оценка эффектов заместителей на основе эмпирических данных

С целью количественной характеристики эффектов заместителей, передаваемых на реакционный центр через бензольное ядро, Гаммет предложил использовать константы диссоциации *пара*- и *мета*-замещенных бензойных кислот:

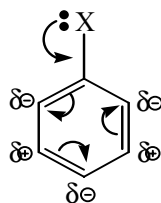


Луис Плак Гаммет (1894-1987) – крупнейший американский химик. Выпускник Гарвардского университета. С 1923 по 1961г. преподавал в Колумбийском университете. Л. Гаммет считается основателем физической органической химии. Разработал специальный подход к описанию скоростей кислотнокатализируемых реакций (функция кислотности

Гаммета), разработал методы оценки эффектов заместителей (константы заместителей Гаммета), ввел уравнение, связывающее эффекты заместителей с константами скоростей и равновесия реакций (уравнение Гаммета). Автор монографии «Основы физической органической химии» (М.: Мир, 1972), которую называют «библией для думающих химиков-органиков».

До рассмотрения подхода, предложенного Гамметом, необходимо уяснить, как заместители в ароматическом ядре бензойных кислот могут влиять на их константы диссоциации.

При рассмотрении особенностей передачи эффектов заместителей через бензольное ядро до настоящего времени широко используют представления о циклической поляризации π -электронов ароматической системы. Если в бензольном ядре имеется заместитель, содержащий неподеленные пары электронов и поэтому проявляющий +С-эффект, то смещение пары электронов в сторону атома углерода ароматического ядра вызывает круговую поляризацию двойных связей в цикле:

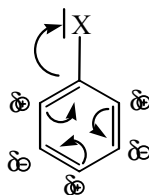


Эта поляризация приводит к повышению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях замещенного бензола и к обеднению электронами *мета*-положения. С указанных позиций взаимодействие замещенных бензолов, в том случае, если заместители обладают неподеленными парами электронов, с электрофильными агентами (например, NO_2^+ , Br^+ , Cl^+ , HSO_3^+ и т.д.) должно приводить к *пара*- и *орто*-замещенным соединениям: кулоновские взаимодействия способствуют именно такой ориентации.

Алкильные заместители с позиций индукционной модели сверхсопряжения должны вызывать также подобную поляризацию ароматической системы, т.е. тоже приводить к увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольной системы.

Имеющиеся экспериментальные данные хорошо согласуются с изложенными выше представлениями. Действительно, такие соединения, как толуол ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$), анилин ($\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_5$), фенол ($\text{HO-C}_6\text{H}_5$), хлорбензол ($\text{Cl-C}_6\text{H}_5$), бромбензол ($\text{Br-C}_6\text{H}_5$) вступают в реакции электрофильного замещения с преимущественным образованием *пара*- и *орто*-производных замещенных бензола. Отметим, что кулоновские взаимодействия не запрещают образования *мета*-изомеров в реакциях электрофильного ароматического замещения (они всегда образуются в тех или иных количествах). Однако кулоновские взаимодействия менее благоприятны для образования *мета*-изомеров, поэтому реакции их образования характеризуются бóльшим активационным барьером. Отсюда следуют меньшие скорости образования *мета*-изомеров по сравнению с *пара*- и *орто*-производными.

Заместитель X в рассматриваемом случае может обладать индукционным эффектом того или иного знака. Суммарные величины частичных зарядов на атомах углерода будут определяться интенсивностью эффекта сопряжения и индукционного эффекта. Если заместитель X в ароматическом ядре имеет вакантную орбиту, то характер циклической поляризации π -электронов приобретает обратный характер:



Заместитель с $-C$ -эффектом будет вызывать уменьшение электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях ароматического ядра и приводить к увеличению электронной плотности в *мета*-положениях. Заместители с $-C$ -эффектом в бензольном кольце должны направлять атаку электрофильных агентов в *мета*-положение. Данный вывод соответствует имеющимся экспериментальным данным. Такие соединения, как бензальдегид ($C_6H_5-CH=O$), ацетофенон ($C_6H_5-CO-CH_3$), нитробензол ($C_6H_5-NO_2$), бензонитрил ($C_6H_5-C\equiv N$) вступают в реакции электрофильного замещения, образуя преимущественно продукты *мета*-замещения.

Заместители с $-C$ -эффектом могут обладать и индуктивным эффектом того или иного знака. Суммарные величины частичных зарядов на атомах углерода ароматического ядра будут определяться интенсивностью обоих эффектов.

Представления о циклической поляризации бензольного ядра заместителей различной природы позволяют согласовать многие экспериментальные данные с электронной природой заместителей. Тем не менее они являются не более чем иллюзией. Истинной причиной появления неравномерного распределения электронной плотности в бензольном ядре при введении в него заместителей является формирование новых молекулярных орбиталей, которое и влечет за собой изменение зарядов на атомах углерода.

Рассмотрим это явление подробнее. Свои суждения будем проводить в рамках квантово-химического метода Хюккеля (π -электронное приближение, метод МО ЛКАО Хюккеля).

Проанализируем первоначально структуру молекулярных орбиталей бензола. Исходные посылки: в молекуле бензола имеется 6 π -электронов; каждый атом углерода бензола обладает

зарядом $+1$; π -электроны находятся в поле действия всех атомов углерода.

При таких посылках простой метод молекулярных орбиталей Хюккеля приводит к формированию трех занятых молекулярных орбиталей. Их структура показана на рис.30. На каждой молекулярной орбитали может находиться по два электрона с противоположными спинами. Орбиталь, связывающая все центры, обладает наименьшей энергией, две другие занятые орбитали вырождены по энергии, т.е. их энергии равны.

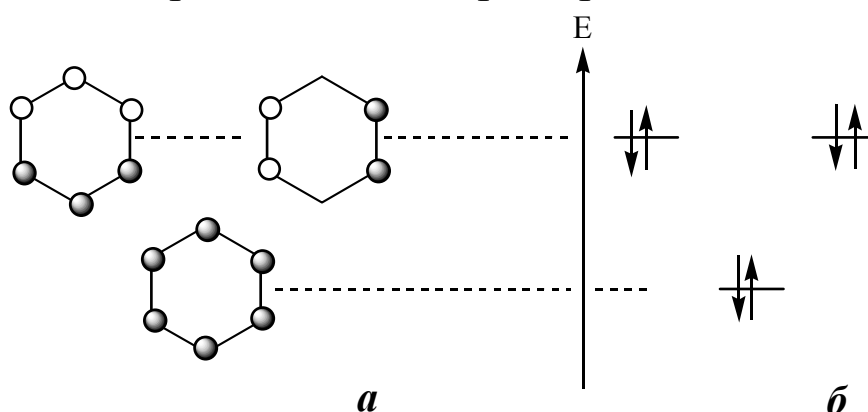


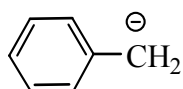
Рис.30. Структура занятых молекулярных орбиталей (масштаб не соблюден) бензола (*а*) и их относительное расположение по энергиям (*б*)

На рис.30 кружками изображены атомные орбитали, образующие молекулярные орбитали. Штриховка кружков и ее отсутствие соответствуют различным фазам p -орбиталей.

Общая величина электронной плотности на отдельных атомах углерода бензольного кольца определяется как сумма электронных зарядов атомов на различных орбиталях (в рассматриваемом случае их три). В случае бензола в границах используемого приближения общая величина отрицательного заряда на всех атомах углерода равна и составляет величину -1 (в единицах заряда электрона).

Величина частичного заряда на отдельном атоме определяется как разница положительного заряда ядра рассматриваемого атома и электронной плотности на данном атоме. Для бензола эта величина для каждого атома углерода равна нулю.

В качестве модели замещенного бензола, где заместитель имеет неподеленные пары электронов, рассмотрим бензильный анион:



В исходном состоянии атом углерода метиленовой группы имеет заряд +1, в поле действия этого атома находятся два электрона. Предполагаем, что атом углерода метиленовой группы находится в sp^2 -гибридизации.

В рассматриваемом случае на семи атомах необходимо разместить восемь π -электронов. Это возможно, если будут образованы четыре π -молекулярные орбиты. На рис.31 приведены структуры молекулярных орбиталей бензильного аниона, полученные при расчете простым методом МО ЛКАО Хюккеля.

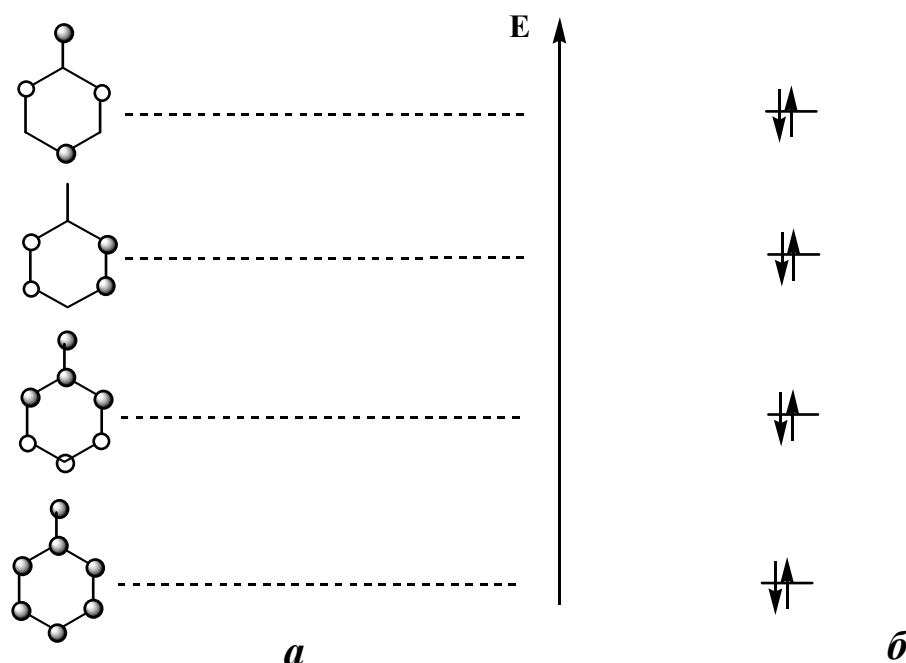


Рис.31. Структура занятых молекулярных орбиталей (масштаб не соблюден) бензильного аниона (*a*) и их относительное расположение по энергиям (*б*)

Из рисунка 31 видно, что симметрия трех низколежащих занятых орбиталей в области локализации на ароматическом ядре принципиально такая же, как и у самого бензола. Молекулярные орбитали включают в себя и метиленовый атом углерода. Электроны на высшей занятой молекулярной орбитали могут находиться только на атоме углерода метиленовой группы и *орто*- и *пара*-атомах углерода бензольного ядра. Исчезает явление вырождения орбиталей, которое наблюдалось в бензоле (см.рис.30). Расчет частичных зарядов на атомах углерода бензильного аниона приводит к картине, изображенной на рис.32: отрицательный заряд в бензильном анионе делокализован только на *орто*- и *пара*-атомах углерода бензольного ядра и на атоме углерода метиленовой группы. Атомы углерода в *мета*-положениях избыточных зарядов не несут, и их заряды (нулевые) остались такими же, как в самом бензоле.

Монозамещенные производные бензола с заместителями, имеющими неподеленную пару электронов, такие, как, например, галоидбензолы $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{X}}$, анилин $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, фенол $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{O}}\text{H}$, анизол $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ и т.д., изоэлектронны (т.е. принципиально имеют такое же электронное строение)

бензильному аниону $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$.

Различие бензильного аниона и монозамещенных производных бензола заключается в следующем: если в

бензильном анионе на атоме углерода метиленовой группы происходит уменьшение отрицательного заряда, то в случае

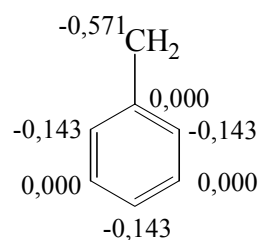


Рис.32. Распределение π -электронной плотности в бензильном анионе (в единицах заряда электрона)

электронейтральных заместителей гетероатом с неподеленной парой электронов будет приобретать положительный заряд.

Природа гетероатома влияет на способность к делокализации неподеленных пар электронов на ароматическом кольце. Это обусловлено тем, что при изменении природы гетероатома меняется величина эффективного положительного заряда ядра атома, притягивающего электроны неподеленной пары. Чем выше величина эффективного положительного заряда, тем меньше способность к делокализации этой пары электронов на атомах углерода ароматического кольца. Изменения электронной плотности на атомах углерода бензольного ядра с заместителями, содержащими неподеленные пары электронов, в рамках используемого подхода обуславливается эффектом сопряжения (мы углубили понятие этого эффекта – оно связано с образованием новых молекулярных орбиталей). При этом в отличие от бензильного аниона возможно появление незначительных частичных зарядов и для *мета*-положений ароматической системы.

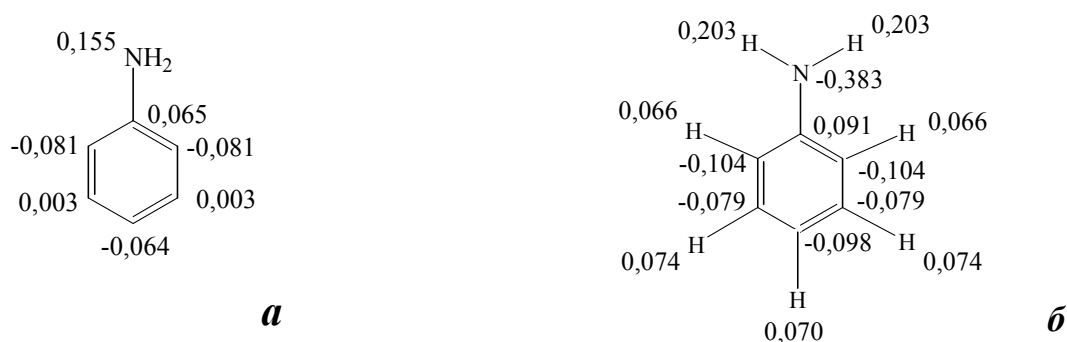
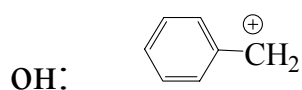


Рис.33. Распределение электронной плотности (в единицах заряда электрона) в молекуле анилина, полученное при использовании: ***а*** - простого метода МО ЛКАО Хюккеля; ***б*** - неэмпирического метода V3LIP в базисе STO 3G

На рис.33*а* приведено распределение π -электронной плотности в молекуле анилина, полученное при расчете простым методом МО ЛКАО Хюккеля.

Простой метод МО ЛКАО Хюккеля позволяет получить лишь качественную картину распределения электронной плотности в молекулах. Этот метод не рассматривает σ -остов молекулы и соответственно не учитывает изменение зарядов на атомах, обусловленное индуктивным эффектом заместителей. Этот подход не учитывает поляризацию С-Н-связей. На рис.33б приведены результаты расчета распределения электронной плотности квантово-химическим неэмпирическим методом ВЗЛР, который учитывает все эти эффекты. Этот подход позволяет сопоставить более полную картину распределения электронной плотности в молекуле анилина.

В качестве модели соединения замещенного бензола, в котором заместитель имеет вакантные орбитали, можно рассмотреть бензильный катион:



Атом углерода метиленовой группы имеет sp^2 -гибридизацию и содержит вакантную p -орбиталь. В приближении простого метода МО ЛКАО Хюккеля каждый атом бензольного ядра углерода имеет заряд, равный +1, в поле действия этого

заряда находится один электрон. Суммарно получается, что в поле действия семи атомов углерода с зарядом, равным +7, находится шесть p -электронов. Эти электроны можно разместить на трех молекулярных орбиталях (по два электрона на каждой

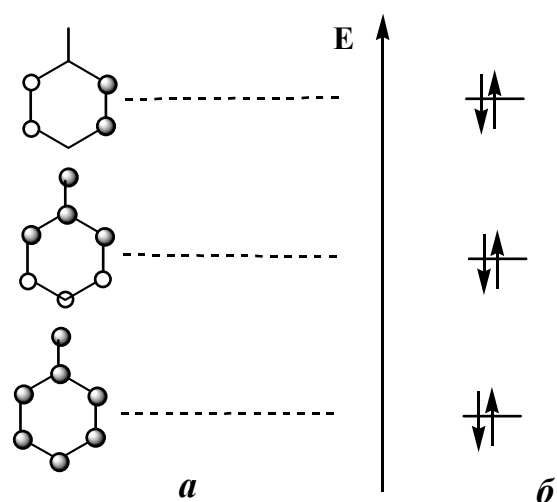
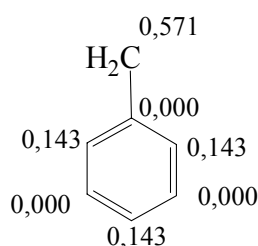


Рис.34. Структура занятых молекулярных орбиталей (масштаб не соблюден) бензильного катиона (а) и их относительное расположение по энергиям (б)

молекулярной орбитали) - рис.34. Образующиеся три молекулярные орбитали в бензильном катионе имеют различные энергии (отсутствует явление вырождения). π -Электроны ароматического кольца делокализуются на метиленовый атом углерода, в результате чего ароматическое ядро в целом приобретает частичный положительный заряд, а величина положительного заряда на атоме углерода метиленовой группы уменьшается.

Суммарное распределение π -электронной плотности в бензильном катионе, рассчитанное из распределения зарядов на атомах углерода по отдельным занятым молекулярным орбиталям,



показано на рис.35.

Из рис.35 видно, что положительный заряд, изначально локализованный на атоме углерода метиленовой группы, делокализуется на атомах углерода бензольного ядра, находящихся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к метиленовой группе. Атомы углерода, находящиеся в *мета*-

Рис.35. Распределение π -электронной плотности в бензильном катионе (в единицах заряда электрона) по данным расчета простым методом МО ЛКАО Хюккеля

положении, несут нулевой заряд.

Бензильный катион является моделью монозамещенных производных бензола, где заместители имеют вакантные орбитали. Однако этими заместителями не ограничивается ее применимость. Она отражает влияние заместителей на распределение зарядов на атомах углерода бензольного ядра, когда заместители обладают низколежащими по энергии свободными орбиталями. Такие функциональные группы, как альдегидная ($-\text{CH}=\text{O}$), кетонная

($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$), сложноэфирная ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$), циан ($-\text{C}\equiv\text{N}$) и т.д., содержат низколежащие по энергиям занятую и вакантную (свободную) π -орбитали (рис.36).

На рис.37 схематично показано взаимодействие низших свободных орбиталей циано- и альдегидной групп в молекулах бензонитрила и бензальдегида с π -системой ароматического ядра.

Как видно из рис.37, принципиально характер взаимодействия π -электронов ароматического ядра с заместителями, проявляющими $-\text{C}$ -эффект, такой же, как и в случае бензильного катиона.

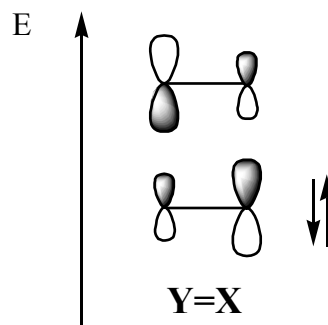


Рис.36. Структура молекулярных орбиталей системы $-\text{Y}=\text{X}$, где X - более электроотрицательный элемент, чем Y



Рис.37. Схематическое изображение взаимодействия низшей свободной орбитали цианогруппы (*a*) и альдегидной группы (*б*) с π -системой бензольного кольца

На реальное распределение зарядов на атомах углерода ароматического ядра будет влиять не только эффект сопряжения, но и индуктивный эффект заместителя. Изменение зарядов на атомах углерода бензольного ядра вызывает изменение степени поляризации $\text{C}-\text{H}$ -связей в ароматической системе. Результирующее распределение зарядов будет определяться всеми этими взаимодействиями. На рис.38 показана сравнительная картина

распределения электронной плотности в молекулах бензола и бензонитрила.

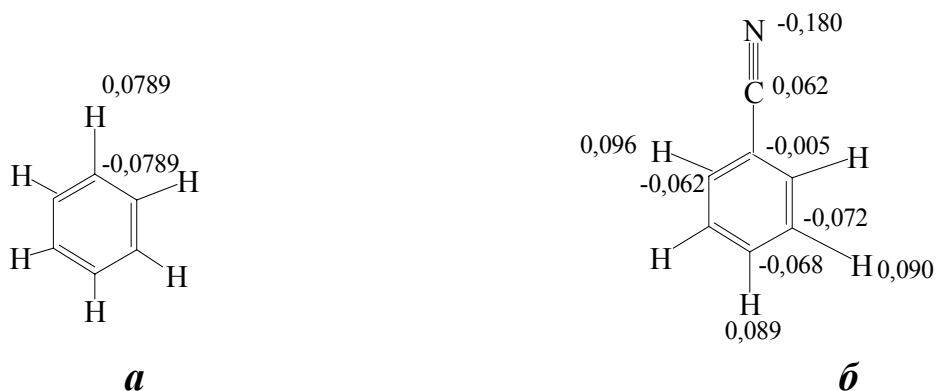


Рис.38. Распределение электронной плотности (в единицах заряда электрона) в молекулах бензола (*а*) и бензонитрила (*б*).

Приведены результаты расчета неэмпирическим методом V3LIP в базисе STO-3G

Приведенный разбор распространения эффектов сопряжения заместителей в производных бензола на молекулярно-орбитальном уровне приводит к следующим заключениям:

1. Процесс взаимодействия заместителей, способных вступать в сопряжение, с π -системой бензольного ядра связан с формированием новых молекулярных орбиталей.

2. Специфической особенностью бензольного ядра является то, что заместители, способные вступать с ним в сопряжение, в бóльшей мере вызывают изменение электронной плотности на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях.

Полученные данные позволяют осознать логику использования Гамметом констант диссоциации замещенных бензойных кислот в качестве количественной меры электронных эффектов заместителей.

Карбоксильная группа в бензойной кислоте сопряжена с бензольным ядром. Заместители в ароматическом кольце бензойной кислоты могут изменять электронную плотность на

карбоксильной группе и по индуктивному механизму, и в соответствии с эффектом сопряжения.

Если заместители в бензойных кислотах будут обладать электронодонорными свойствами, то они будут увеличивать электронную плотность на недиссоциированной карбоксильной группе, в ее анионе. Эти явления приводят к уменьшению силы кислоты, т.е. к уменьшению констант диссоциации.

Если же заместители в ароматическом ядре обладают электроноакцепторными свойствами, то они будут уменьшать электронную плотность на атомах недиссоциированной карбоксильной группы, в ее анионе. В этом случае сила кислоты уже возрастет.

Из приведенных суждений открывается принципиальная возможность определения относительного донорно-акцепторного характера заместителей в ароматическом кольце бензойных кислот: сопоставление констант диссоциации разных замещенных кислот позволяет определить, какой заместитель относительно другого обладает донорным или акцепторным характером.

В качестве количественной меры электронных свойств заместителей, передаваемых через бензольное ядро, Гаммет предложил использовать величину

$$\sigma = \lg \frac{K_X}{K_H}, \quad (2.10)$$

где σ – константа заместителя (их часто называют σ -константами Гаммета); K_X – константа диссоциации замещенной бензойной кислоты; K_H – константа диссоциации незамещенной бензойной кислоты.

Величина K_X/K_H является безразмерной. Она указывает силу замещенной бензойной кислоты относительно незамещенной. Если замещенная бензойная кислота является более слабой, чем

незамещенная (что возможно в том случае, когда заместитель обладает электронодонорным эффектом), то отношение K_X/K_H становится величиной меньше единицы. Логарифм такого числа – величина отрицательная. Чем больше электронодонорный характер заместителя, тем слабее замещенная бензойная кислота и, следовательно, тем больше отрицательное значение σ –константы заместителя.

В случае электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре бензойных кислот наблюдаются противоположные соотношения. Электроноакцепторные заместители увеличивают константы диссоциации. Отношение K_X/K_H в этой ситуации становится числом больше единицы. Логарифм такой величины является уже положительной величиной. Чем более сильны электроноакцепторные свойства заместителей, тем больше константы диссоциации замещенных бензойных кислот по сравнению с незамещенной и тем больше положительные величины σ –констант заместителей.

Таким образом, подход, предложенный Гамметом, позволяет по знаку σ –констант все заместители в ароматическом ядре разделить на электроноакцепторные и электронодонорные. Абсолютная величина σ –констант позволяет судить об интенсивности проявляемых ими свойств. Эффекты заместителей в рамках подхода Гаммета измеряются относительно стандартного заместителя – водорода, электронный эффект которого как заместителя был условно принят равным нулю.

Константы равновесия замещенных бензойных кислот для вычисления σ –констант определялись в воде при 25⁰С. В табл.8 приведены значения σ –констант Гаммета для различных заместителей.

Таблица 8

 σ -Константы Гаммета для различных заместителей

Заместитель	Положение		Заместитель	Положение	
	<i>пара</i> -	<i>мета</i> -		<i>пара</i> -	<i>мета</i> -
(CH ₃) ₂ N-	-0,83	-0,21	Br-	0,23	0,39
H ₂ N-	-0,66	-0,16	I-	0,18	0,35
CH ₃ O-	-0,27-	0,12	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$	0,31	0,39
C ₆ H ₅ O-	-0,32	0,25	$\text{H}_3\text{CO}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	0,45	0,37
HO-	-0,37	0,12	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	0,50	0,38
CH ₃ S-	0,00	0,15	O=CH-	0,22	0,35
CH ₃ -	-0,17	-0,07	N $\equiv$ C-	0,66	0,56
CH ₃ -CH ₂ -	-0,15	-0,07	(CH ₃) ₂ SO ₂ -	0,72	0,60
(CH ₃) ₃ C-	-0,20	-0,10	O ₂ N-	0,78	0,71
H-	0,00	0,00	F ₃ C-	0,54	0,43
F-	0,06	0,34	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^{\oplus}-$	0,82	0,88
Cl-	0,23	0,37	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}^{\oplus}-$	0,90	1,00

Проведем анализ тенденций изменения величин некоторых σ -констант заместителей.

Триметиламмонийная группа не имеет неподеленных пар электронов, способных вступать в сопряжение с ароматическим ядром. На этой группе сосредоточен целочисленный положительный заряд, который обуславливает $-I$ -эффект этой группы. Действительно, σ -константы Гаммета этой группы большие положительные числа. σ -Константы для *мета*-положения ($\sigma_{\text{мета}}$) этой группы больше σ -константы для *пара*-положения

(σ_{para}). Указанное явление согласуется с тем, что индуктивный эффект распространяемый по связям из *мета*-положения должен передаваться сильнее, чем из *пара*-положения. Индуктивный эффект из *мета*-положения до карбоксильной группы передается через четыре связи, из *пара*-положения – через пять связей:



Наблюдаемые явления согласуются также с прямой передачей индуктивного эффекта в рассматриваемом случае прямо через пространство (эффект поля): расстояние между заряженной и карбоксильной группами меньше, если заместители находятся в *мета*-положении друг относительно друга, по сравнению с их расположением в *пара*-положении.

Нитрогруппа ($\text{O}_2\text{N}-$) обладает как $-C$ -эффектом, так и $-I$ -эффектом. Оба этих эффекта должны приводить к положительным величинам σ -констант, что и наблюдается в действительности. σ_{para} -Константа нитрогруппы больше, чем σ_{meta} -константа. Указанное явление согласуется с тем, что $-C$ -эффект в *пара*-положение передается сильнее, чем в *мета*-положение. Увеличение константы диссоциации *p*-нитробензойной кислоты по сравнению с незамещенной бензойной кислотой обязано как $-C$ -, так и $-I$ -эффектам нитрогруппы. Увеличение константы диссоциации *m*-нитробензойной кислоты по сравнению с бензойной кислотой в большей мере обусловлено индуктивным эффектом этой группы.

Необычно, на первый взгляд, изменяются σ -константы для метоксигруппы ($\text{CH}_3\text{O}-$): если σ_{para} -константа этой группы отрицательна, то σ_{meta} -константа имеет положительный знак.

Метоксигруппа на атоме кислорода имеет неподеленные пары электронов, и в соответствии с этим, она проявляет +С-эффект. В то же время атом кислорода является более электроотрицательным элементом, чем углерод, что обуславливает –I-эффект этой группы. Тот факт, что σ_{para} -константа CH_3O -группы отрицательна, указывает на более сильную передачу эффекта сопряжения CH_3O -группой на заместители, находящиеся в *пара*-положении. Эффект сопряжения в этом случае перекрывает влияние индуктивного эффекта.

При расположении же CH_3O -группы в *мета*-положении относительно карбоксильной группы более значимым становится индуктивный эффект. –I-Эффект CH_3O -группы приводит к положительной величине σ_{meta} -константы метоксигруппы.

Диметиламиногруппа $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -, как и метоксигруппа обладает +С- и –I-эффектами. Однако σ -константы для $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группы отрицательны при передаче ее эффектов как из *пара*-положения, так и из *мета*-положения. Эти данные указывают на то, что эффект сопряжения для данной группы преобладает над индуктивным эффектом при передаче ее электронных влияний из любых положений ароматического кольца.

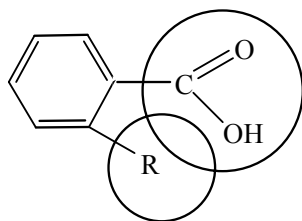
Рассмотренные примеры позволяют понять причины относительного изменения σ_{para} - и σ_{meta} -констант и для других заместителей.

Определяя электронные эффекты для *пара*- и *мета*-заместителей в ароматическом кольце бензойных кислот в соответствии с выражением (2.10), Гаммет исключил из рассмотрения *орто*-заместители.

Заместители в *пара*- и *мета*-положениях бензойных кислот пространственно удалены от карбоксильной группы. Поэтому заместители в этих случаях могут занимать относительно

бензольного ядра такое положение, которое обеспечивает максимальную степень сопряжения с ароматической системой, а следовательно, и с карбоксильной группой.

Иная ситуация наблюдается при расположении заместителей и карбоксильной группы в *орто*-положении друг относительно друга в замещенных бензойных кислотах. В этом случае наблюдается перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов заместителей и карбоксильной группы:



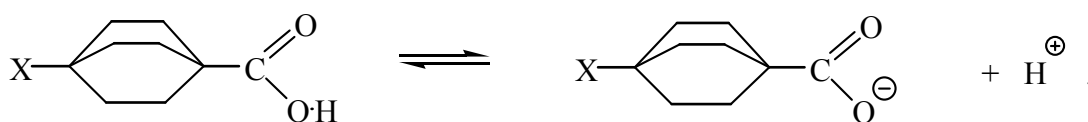
Возникающие в силу этого стерические препятствия приводят к тому, что карбоксильная группа перестает находиться в плоскости бензольного кольца. Плоскость, в которой находится карбоксильная группа, поворачивается относительно плоскости бензольного ядра. Аналогичные изменения происходят и с заместителями. Углы поворота плоскостей, в которых находятся заместители и карбоксильная группа, зависят от ван-дер-ваальсовых радиусов этих групп: для разных заместителей они будут различны. Нарушение планарности *орто*-замещенных бензойных кислот приводит к тому, что искажается передача эффекта сопряжения от заместителя на карбоксильную группу. Зависимость геометрии от стерического объема заместителей обуславливает то, что для различных заместителей это искажение будет разным.

Стерические взаимодействия не ограничиваются одним лишь поворотом плоскостей функциональных групп относительно друг друга. Они вызывают деформацию валентных углов и даже искажение геометрии ароматического ядра. Отсюда следует, что

если в *пара*- и *мета*-производных бензойных кислот нет причины для изменения путей передачи электронных эффектов от заместителей на карбоксильную группу и если эти кислоты образуют единую реакционную серию, то *орто*-производные бензойных кислот в эту серию не попадают и сами не образуют реакционную серию: в *орто*-замещенных бензойных кислотах отсутствует однотипность передачи эффектов заместителей на реакционный центр – карбоксильную группу.

σ -Константы Гаммета, определяемые из констант ионизации бензойных кислот, отражают передачу эффектов заместителей на реакционный центр как по механизму эффекта сопряжения, так и по индукционному механизму. В алифатических линейных и циклических соединениях, где заместители и реакционный центр разделены лишь простыми связями, передача эффекта сопряжения становится невозможной. В данных соединениях возможно проявление только индуктивного эффекта. Отсюда возникает необходимость количественной характеристики индуктивного эффекта для описания электронных влияний заместителей в подобного типа системах.

Для оценки индуктивного эффекта предлагались различные модельные системы. Наибольшее значение из всех имеет ионизация 4-замещенных бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновых кислот:



Интерес к указанным синтетически достаточно сложно получаемым кислотам обусловлен тем, что бицикло[2,2,2]октановый фрагмент представляет собой жесткую конструкцию, не способную существовать в виде различных

конформеров. На рис.39 приведена стержневая модель 4-метил-бицикло[2,2,2,]октан-1-карбоновой кислоты.

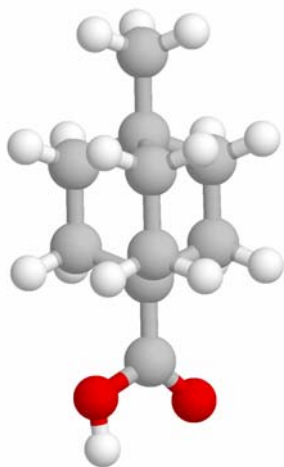


Рис.39. Стержневая модель 4-метил-бицикло[2,2,2,]-октан-1-карбоновой кислоты

Жесткость бициклооктанового фрагмента приводит к постоянству условий передачи эффектов заместителей на карбоксильную группу. Поскольку карбоксильная группа и заместители разделены лишь простыми связями, изменение констант диссоциации рассматриваемых кислот может происходить только под влиянием индуктивного эффекта заместителей.

Индуктивные константы заместителей (σ_I) были определены из констант диссоциации 4-замещенных бицикло[2,2,2,]октан-1-карбоновых кислот в соответствии с уравнением

$$\sigma = \frac{1}{1,464} \lg \frac{K_X}{K_H}, \quad (2.11)$$

где K_X – константа диссоциации замещенной кислоты; σ – константа диссоциации незамещенной бицикло[2,2,2,]октан-1-карбоновой кислоты.

Определение констант диссоциации проводилось в 50%-ном водном растворе этилового спирта при 25⁰С. В табл.9 приведены определенные таким образом индуктивные константы для ряда заместителей.

Величина постоянного коэффициента в уравнении (2.11) играет роль нормирующего множителя: его введение преследует цель приведения приблизительно в одинаковый масштаб пределов изменений σ -констант Гаммета и индуктивных констант σ_I .

Эффекты заместителей в табл.9 оценены относительно водорода, индуктивный эффект которого условно был принят равным нулю.

Таблица 9

Индуктивные константы (σ_I) заместителей

Заместитель	σ_I	Заместитель	σ_I
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$	-0,11	ClCH_2-	0,17
CH_3-	-0,05	$\text{F}_3\text{C}-$	0,42
CH_3CH_2-	-0,05	$\text{HO}-$	0,25
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	-0,07	$\text{CH}_3\text{O}-$	0,26
$\text{H}-$	0,00	$\text{F}-$	0,52
$\text{H}_2\text{N}-$	0,10	$\text{Cl}-$	0,47
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$	0,10	$\text{Br}-$	0,45
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-$	0,21	$\text{I}-$	0,40
$\text{CH}_3\text{CO}-$	0,28	$\text{CH}_3\text{S}-$	0,19
$\text{O}=\text{CH}-$	0,31	CH_3SO_2-	0,62
$\text{N}\equiv\text{C}-$	0,56	$\text{O}_2\text{N}-$	0,63
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-$	0,30	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-$	0,60
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-$	0,39	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^{\oplus}-$	0,92

Передача эффектов заместителей в бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновых кислотах на карбоксильную группу осуществляется как путем последовательной поляризации связей (обычный индуктивный эффект), так и прямым взаимодействием заместителей с реакционным центром (эффект поля). Приведенные в табл.9 экспериментально полученные индуктивные константы отражают оба механизма передачи эффектов заместителей.

Индуктивные константы заместителей (σ_I) и σ -константы Гаммета отличаются друг от друга вкладами разных механизмов

передачи эффектов заместителей на реакционный центр. Наглядно это показано на рис.40, где приведены зависимости σ -констант Гаммета от индуктивных констант.

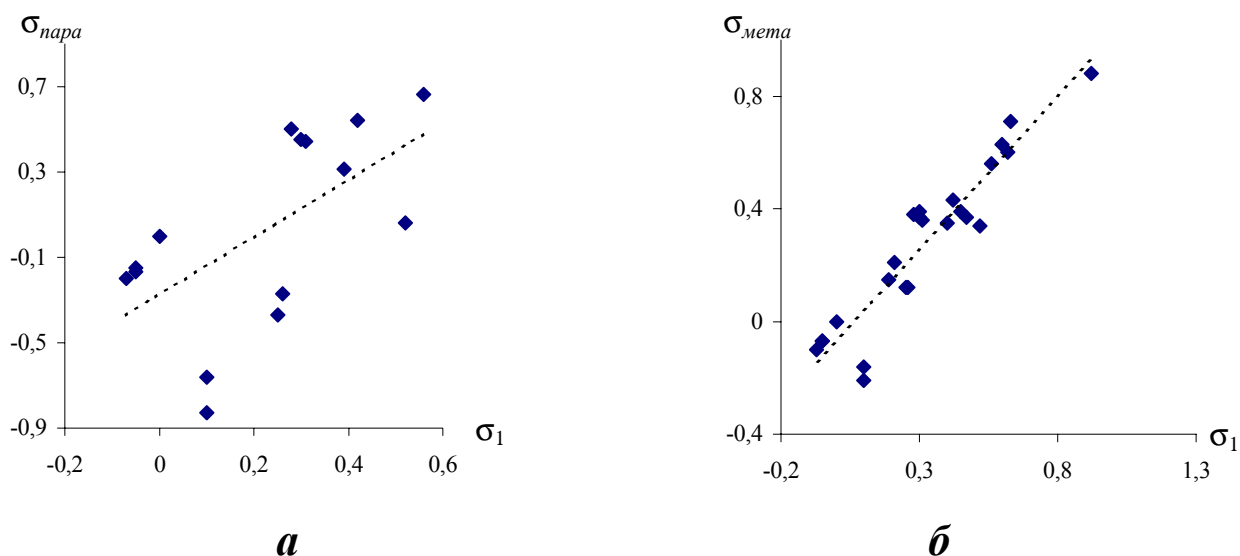
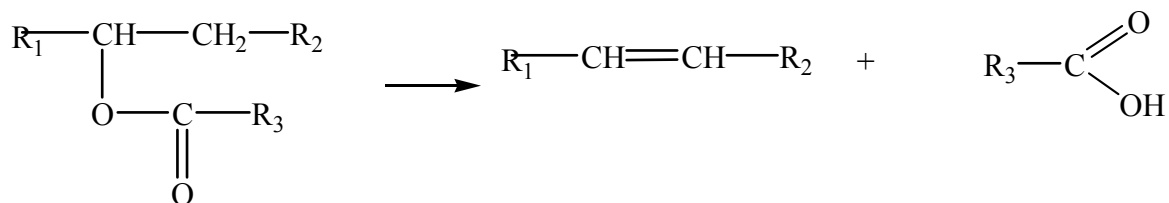


Рис.40. Зависимость между индуктивными константами (σ_I) и σ_{para} -(*a*) и σ_{meta} -константами (*б*) Гаммета

Сопоставление индуктивных констант (σ_I) с σ_{para} -константами Гаммета (рис.40*a*) показывает, что между этими величинами есть очень грубое соответствие – разброс точек от средней прямой очень велик. Это явление обусловлено тем, что σ_{para} -константы учитывают как индуктивный, так и мезомерный эффекты заместителей, в то время как индуктивные константы свободны от вклада эффекта сопряжения.

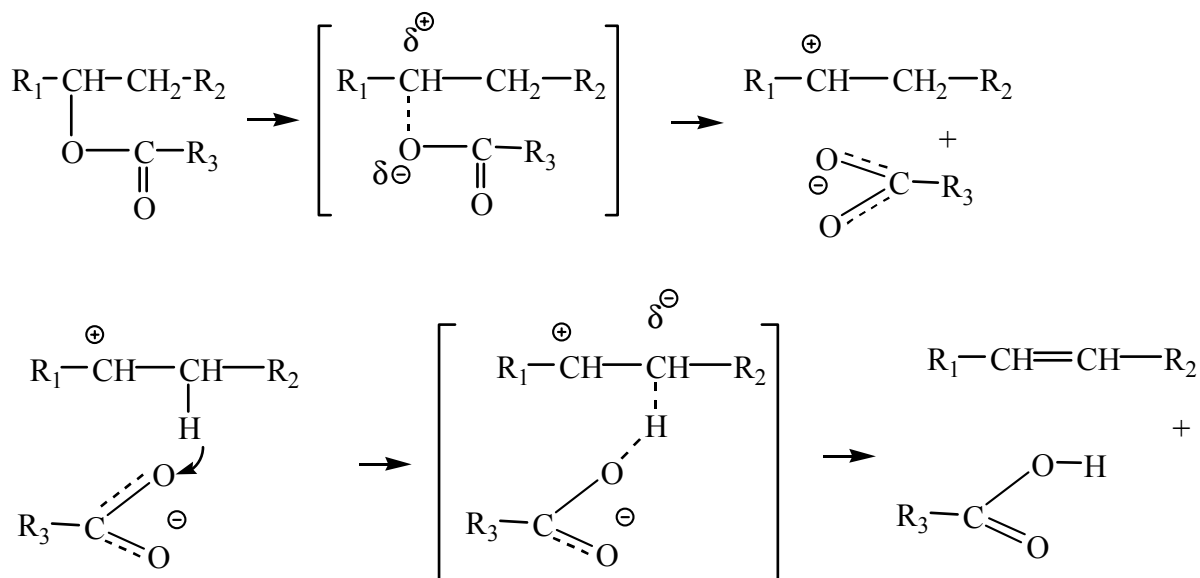
Меньший разброс точек наблюдается на рис.40*б*, где приведена зависимость σ_{meta} -констант Гаммета от индуктивных констант. Эти данные указывают на то, что вклад индуктивной составляющей в σ_{meta} -константы Гаммета значительно больше, чем в σ_{para} -константы. Однако имеющиеся отклонения точек от средней прямой показывают, что и σ_{meta} -константы не свободны полностью от эффектов сопряжения.

Уже знание констант заместителей позволяет понять механизмы ряда химических превращений. Для примера рассмотрим реакции газофазного пиролиза сложных эфиров. Сложные эфиры при температурах 300-400⁰С распадаются с образованием непредельных соединений и карбоновых кислот:



Можно рассматривать возможность протекания этих реакций по различным механизмам.

Первый механизм включает первоначальный гетеролиз связи С-О с образованием карбениевого иона и аниона карбоновой кислоты. На второй стадии анион может отрывать протон от карбениевого иона:



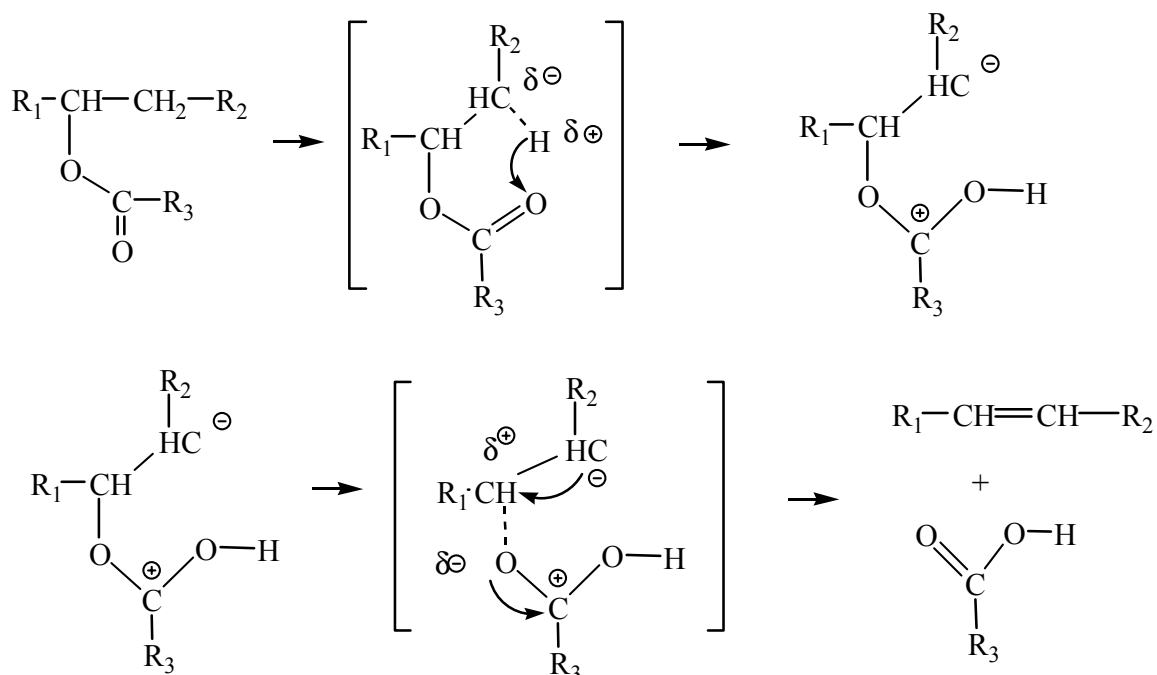
Наибольший энергетический барьер при этом механизме должен наблюдаться на первой стадии: в переходном состоянии этой стадии (выделено квадратными скобками) происходит гетеролитическое разрушение связи. Энергия разрыва связи С-О при этом не скомпенсирована другими эффектами. На второй стадии энергия разрыва связи С-Н компенсируется энергией

образования $C=C$ -связи. Поэтому энергетический барьер на второй стадии должен быть меньше, чем на первой, т.е. стадией, лимитирующей скорость реакции, должна быть первая.

Для осуществления реакции на первой стадии необходимо преодолеть кулоновское притяжение, возникающее при взаимодействии положительно и отрицательно заряженных центров. Понимание этого тезиса позволяет прогнозировать влияние заместителей в молекуле сложного эфира на скорость реакций. Электроноакцепторные заместители (заместители с положительными константами σ) в остатке карбоновой кислоты (R_3) будут уменьшать величину частичного отрицательного заряда на атоме кислорода и тем самым уменьшать энергию кулоновского притяжения в переходном состоянии. Чем более электроноакцепторным является заместитель R_3 , тем меньше должна быть энергия кулоновского взаимодействия, и тем легче должен происходить распад сложного эфира. Величина положительного заряда на атоме углерода при этом механизме будет уменьшаться, если заместители R_1 и R_2 в алкильном фрагменте будут обладать электронодонорными эффектами. Такие заместители, уменьшая величину положительного заряда на атоме углерода, будут облегчать пространственное разъединение алкильного остатка сложного эфира от остатка карбоновой кислоты.

Можно предполагать иное протекание реакции. Второй механизм превращения включает первоначальный гетеролитический разрыв связи $C-H$. Атом водорода с частичным положительным зарядом при этом может подвергаться одновременной атаке неподеленной парой электронов атома кислорода. Эти взаимодействия ведут к образованию промежуточного бипо-

лярного иона. Его распад с разрывом связи C-O может приводить к образованию алкена и карбоновой кислоты:

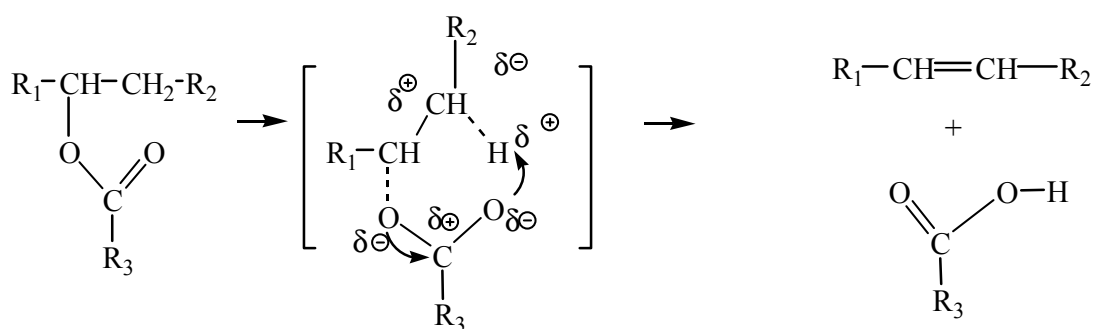


При таком протекании реакции вновь первая стадия становится лимитирующей. На первой стадии происходит разрушение двух связей и образование одной. Эта стадия становится эндотермической и должна характеризоваться относительно большим барьером активации. На второй стадии происходит разрыв одной связи и образование двух. Эта стадия становится экзотермической и должна характеризоваться малой энергией активации.

Влияние заместителей при протекании реакции по второму механизму должно быть противоположным по сравнению с первым механизмом. В переходном состоянии лимитирующей стадии происходит гетеролиз связи C-H. Чем меньше величина частичного отрицательного заряда на атоме углерода, тем меньше кулоновское взаимодействие атома водорода с частичным положительным зарядом с этим атомом углерода. Отсюда следует, что с возрастанием электроноакцепторных свойств заместителей

R_1 и R_2 скорости превращений должны возрасти, т.е. чем более положительны величины констант заместителей R_1 и R_2 , тем выше должны быть скорости реакций. Если заместители R_1 и R_2 характеризуются отрицательными величинами констант заместителей, то они должны тормозить процесс. В переходном состоянии лимитирующей стадии происходит атака атома водорода, несущего частичный положительный заряд, карбонильным атомом кислорода. Чем больше величина частичного отрицательного заряда на атоме кислорода, тем больше энергия кулоновского взаимодействия этих центров, тем легче должен протекать процесс. Увеличению частичного отрицательного заряда на атоме кислорода должны способствовать заместители (R_3) с электронодонорными свойствами. Чем меньше величина константы заместителя R_3 , тем выше должна быть активность системы.

Наконец, можно рассмотреть третий вариант протекания реакции – через циклическое переходное состояние, в котором разрыв старых связей (C-O и C-H) и образование новых связей (C=O и O-H) происходит одновременно:



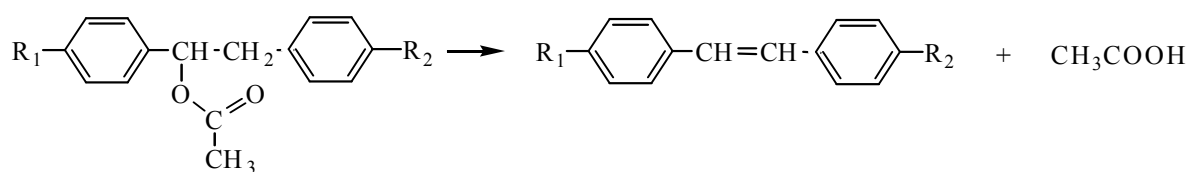
При протекании реакции через циклическое переходное состояние энергии разрывающихся связей (C-O, C-H и C=O) компенсируются энергиями вновь образующихся связей (C=O, C=C и OH). Поэтому возникает посылка для более низкого энергетического барьера на пути этого превращения.

Влияние заместителей при таком протекании реакции должно отличаться от случаев, рассмотренных выше. Кулоновские энергии притяжения, возникающие при разрыве связей С-О и С-Н, уменьшаются, если заместитель R_1 обладает электронодонорным характером, а заместитель R_2 – электроноакцепторным. Влияние заместителя R_3 на активность будет существенно определяться структурой циклического переходного состояния. Если в переходном состоянии гетеролитическое разрушение связи С-О опережает разрушение связи С-Н, то на карбоксильной группе возникает частичный отрицательный заряд. В этом случае электроноакцепторный характер заместителя R_3 будет способствовать протеканию реакции. Если же этот заместитель будет иметь электронодонорный характер (отрицательные величины констант заместителей), то процесс будет тормозиться.

Если в циклическом переходном состоянии разрыв связи С-Н будет опережать разрушение связи С-О, то карбоксильный фрагмент приобретает частичный положительный заряд и реакционная способность уже будет увеличиваться с возрастанием электронодонорного характера заместителей R_3 .

Очевидно, характер разрушения связей С-О и С-Н может быть и таким, что возникающие частичные положительные и отрицательные заряды на карбоксильной группе окажутся равными по величине, тогда с позиций кулоновских взаимодействий изменение электронной природы заместителя R_3 не будет влиять на реакционную способность.

Исследование влияния заместителей в ароматических ядрах ацетатов 1,2-диарилэтанола на константы скорости их пиролиза



при 327⁰C показало, что при изменении электронной природы заместителей R₁ реакционная способность возрастает в ряду:



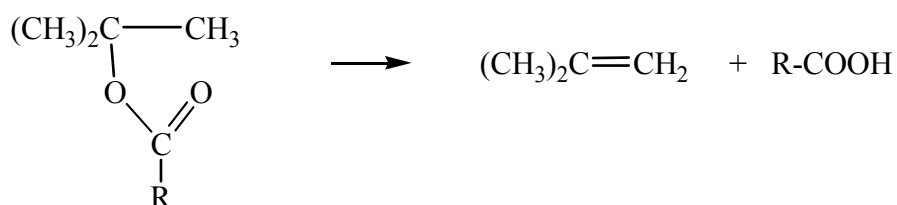
В этом ряду увеличиваются электронодонорные свойства заместителей: σ -константы Гаммета меняются от положительных до отрицательных величин. Такое влияние заместителей показывает, что на атоме углерода, связанном с кислородом возникает частичный положительный заряд.

Если же изменяется природа заместителя R₂, то активность соединений возрастает в ряду:



Такое противоположное влияние заместителей R₁ и R₂ возможно только при протекании реакции через циклическое переходное состояние.

Влияние заместителей в кислотном остатке на скорости пиролиза сложных эфиров было изучено на примере разложения *трет*-бутиловых эфиров различных карбоновых кислот.

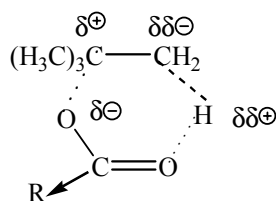


На рис.41 приведена зависимость логарифмов относительных скоростей реакций пиролиза *трет*-бутиловых эфиров карбоновых кислот от индуктивных констант заместителей.

Рис.41 демонстрирует неожиданную картину: скорость реакций пиролиза возрастает при введении во фрагмент кислотного остатка как донорных, так и акцепторных заместителей. Эти данные дают основание предполагать, что структура циклического переходного состояния при пиролизе сложных эфиров несколько меняется в

зависимости от электронного характера заместителей в кислотном остатке.

Если эти заместители обладают электроноакцепторным характером, то в циклическом переходном состоянии преобладает разрыв связи С-О над образованием связи О-Н. Фрагмент кислотного остатка при этом приобретает частичный отрицательный заряд. Отсюда возникает ускоряющее влияние заместителей с положительными константами заместителей:



Точками в приведенной выше структуре переходного состояния обозначены более слабые связи, пунктиром - более прочные.

При введении во фрагмент кислотного остатка электронодонорных заместителей в переходном состоянии сильнее разрывается связь С-Н (этому способствует возрастание кулоновских взаимодействий между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода с частичным положительным зарядом) по сравнению со связью С-О:

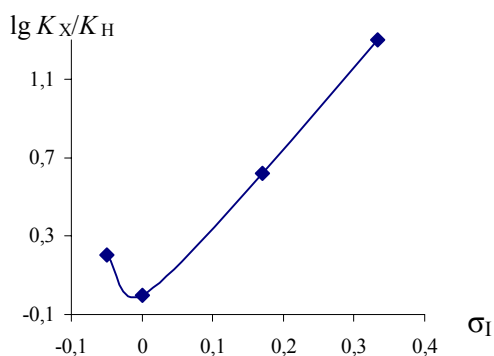
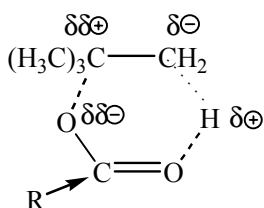
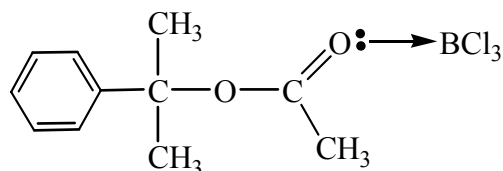


Рис.41. Зависимость логарифмов относительных скоростей $\lg \frac{K_X}{K_H}$ пиролиза *трет*-бутиловых эфиров карбоновых кислот $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ от индуктивных констант заместителей σ_I

В реакциях, протекающих через такое переходное состояние, вследствие того, что фрагмент кислотного остатка суммарно несет частичный положительный заряд, электронодонорные заместители при карбонильном атоме кислорода должны ускорять разложение. Эти явления и наблюдаются экспериментально.

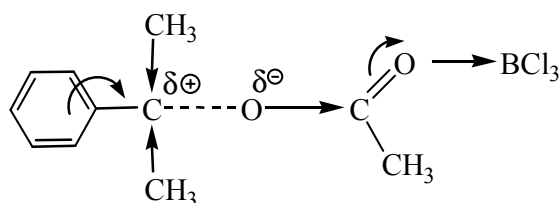
Анализ влияния заместителей в реакции пиролиза сложных эфиров позволяет утверждать, что это превращение протекает через циклическое переходное состояние. Распад происходит как *цис*-элиминирование (отщепление). Однако структура переходного состояния является лабильной. Возможность изменения структуры переходного состояния в реакциях разложения сложных эфиров при введении заместителей различной электронной природы явилась базой для создания новых высокоэффективных катализаторов для катионной полимеризации.

В основе этого подхода лежит понимание того, что если в алкильном радикале спиртового остатка сложного эфира имеются группы, способные эффективно стабилизировать положительный заряд (уменьшать его величину на реакционном центре), а во фрагменте кислотного остатка имеются группы, способные эффективно стабилизировать отрицательный заряд, то возможно целенаправленно изменить механизм разложения и направить его по первому рассмотренному выше пути. Подходящим объектом для этого оказался комплекс ацетата диметилфенилкарбинола (кумилацетата) с треххлористым бором:

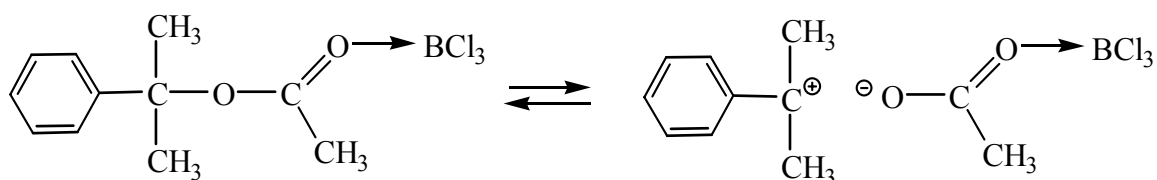


Треххлористый бор является кислотой Льюиса. Это соединение, взаимодействуя с неподеленной парой электронов

карбонильного атома кислорода, приводит к уменьшению электронной плотности на атомах кислотного остатка. Частичный положительный заряд, возникающий на атоме углерода при гетеролизе связи С-О стабилизируется не только за счет взаимодействия с метильными группами, но и с фенильным ядром:



Хорошая делокализация и положительного, и отрицательного зарядов при гетеролизе связи С-О в комплексе кумилацетата с BCl_3 приводит к тому, что это соединение легко распадается на ионы даже при отрицательных температурах:



При этом устанавливается равновесие. Возникающие ионы в неполярной среде существуют в виде тесной ионной пары. На рис.42 приведено распределение зарядов в ацетат-анионе и его комплексе с треххлористым бором.

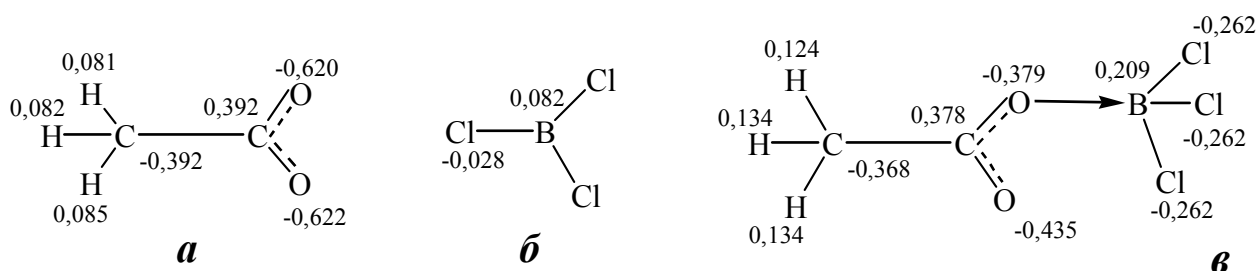
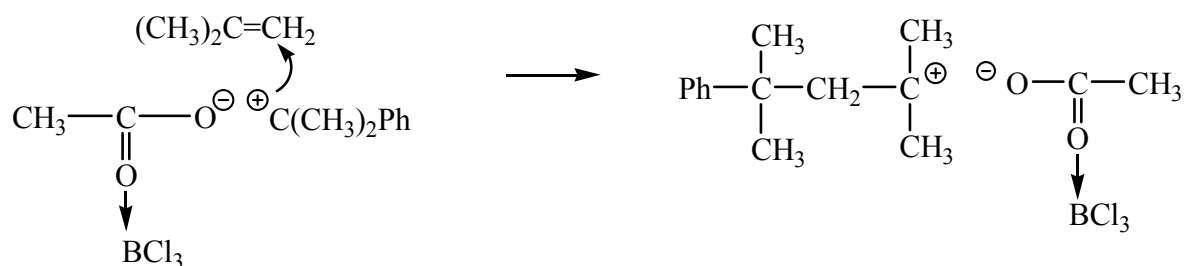


Рис.42. Распределение зарядов в ацетат-анионе (*a*), треххлористом боре (*б*) и комплексе треххлористого бора с ацетат-анионом (*в*). Приведены результаты расчета полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1

Как видно, отрицательный заряд на атомах кислорода в комплексе ацетат-аниона с BCl_3 существенно уменьшается по сравнению с

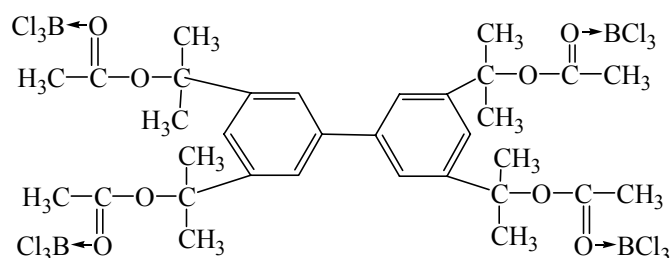
незакомплексованным ацетат-ионом, и он в значительной мере делокализован на атомах хлора. Основность закомплексованного ацетат-аниона низкая, поэтому в тесной ионной паре не наблюдается переноса протона от диметилфенилкарбениевого иона к комплексу ацетат-иона с BCl_3 .

В многочисленных работах Дж. Кеннеди, крупного американского специалиста в области катионной полимеризации, было показано, что подобного типа ионные пары способны инициировать полимеризацию таких мономеров, как изобутилен, замещенные стиролы:



Процесс присоединения протекает вновь и вновь до полного исчерпания мономеров в реакционной системе. В процессе полимеризации образуются «живые» цепи, введение новых порций мономера приводит к инициированию полимеризации. Такие инициаторы при 100% конверсии молекул приводят к узкому молекулярно-массовому распределению ($\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1,1$), причем молекулярная масса полимера линейно возрастает с увеличением степени конверсии мономеров.

На основе рассматриваемого подхода были синтезированы полифункциональные инициаторы катионной полимеризации, например:



Инициаторы подобного типа позволяют получать полимеры звездообразной формы.

* * *

Приведенные выше суждения о механизме химического процесса базировались на качественном анализе влияния заместителей на скорости реакций. Существенно большую информацию о механизме реакции можно получить при количественном анализе влияния заместителей на константы скорости взаимодействий. Этот подход реализуется при использовании уравнения Гаммета.

2.5. Уравнение Гаммета

Для описания влияния заместителей, эффект которых на реакционный центр передается через ароматическое кольцо, на константы скорости или равновесия Гаммет предложил уравнение

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \cdot \sigma, \quad (2.12)$$

где K_X – константа скорости или равновесия соединения с заместителем X в ароматическом ядре; K_H – константа скорости или равновесия незамещенного соединения; ρ – параметр, получивший название реакционной константы.

Реакционная константа ρ отражает чувствительность исследуемой реакционной серии к изменению электронной природы заместителей по сравнению со стандартной реакционной серией – ионизацией замещенных бензойных кислот.

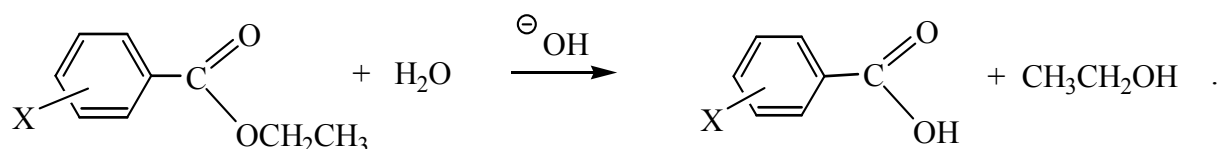
Если влияние заместителей в исследуемой серии сходно с их влиянием в стандартной серии – ионизации бензойных кислот (т.е. электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре ускоря-

ют реакцию, а электронодонорные тормозят), то величина реакционной константы ρ должна быть величиной положительной. Если же влияние заместителей в исследуемой серии прямо противоположное по сравнению со стандартной серией (т.е. электроноакцепторные заместители уже тормозят процесс, а электронодонорные ускоряют), то величина реакционной константы должна быть отрицательна. Знак реакционной константы связан с характером процессов, протекающих в переходном состоянии.

Абсолютная величина реакционной константы ρ зависит от степени полярности переходного состояния. Чем больше заряды на реакционных центрах в переходном состоянии, тем сильнее могут взаимодействовать с ними заместители (стабилизировать или дестабилизировать) и тем больше по абсолютной величине реакционная константа ρ . Если же в переходном состоянии между реакционными центрами нет электростатических взаимодействий, то с позиций кулоновского подхода к интерпретации реакционной способности величина реакционной константы должна быть равной нулю.

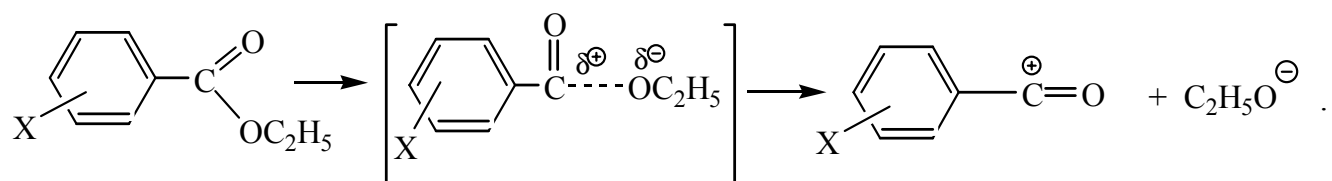
Некоторые примеры использования уравнения Гаммета для исследования химических реакций приведены ниже.

На рис.43 приведена гамметовская зависимость для реакций щелочного гидролиза этиловых эфиров замещенных бензойных кислот:

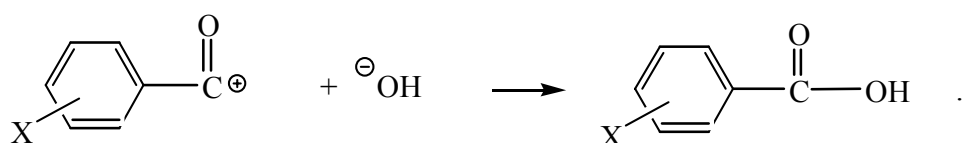


Рассматриваемая реакция может протекать по различным механизмам. В переходном состоянии первоначально может

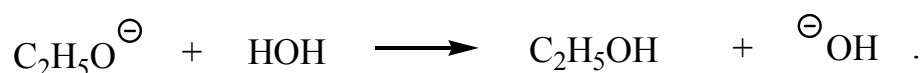
произойти гетеролитический разрыв простой связи C-O с образованием ацильного катиона и этилат-аниона:



Ацильный катион далее может реагировать с гидроксильным анионом:



Взаимодействие этилат-аниона с водой приводит к образованию молекулы спирта:

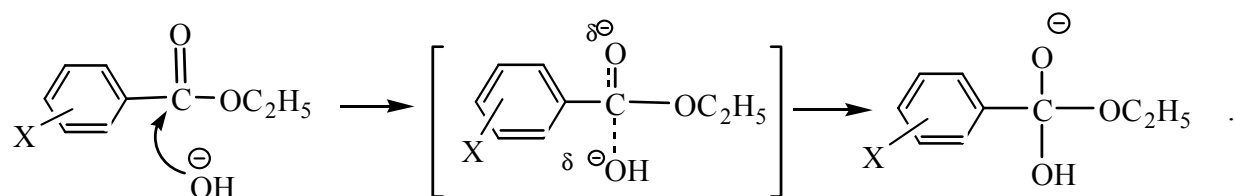


Самой медленной стадией при протекании реакции по данному механизму является первая – на этой стадии необходимо разрушить связь C-O с образованием ионов (катиона и аниона), которые нужно пространственно развести. При этом необходимо преодолеть кулоновские силы притяжения. Энергетические затраты на эти процессы на первой стадии не компенсируются за счет других процессов. Чем меньше величина частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода в переходном состоянии, тем меньше кулоновское взаимодействие между атомами углерода и кислорода, тем меньше энергии необходимо затратить для их пространственного разделения. Легко прийти к выводу, что при протекании реакций по этому механизму электронодонорные заместители в ароматическом ядре сложного эфира, уменьшая величину частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода, будут уменьшать энергию кулоновского взаимодействия между атомами кислорода и углерода и тем самым

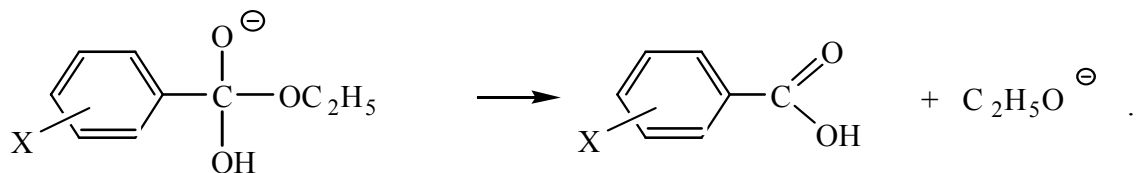
увеличивать реакционную способность. Электроноакцепторные заместители, наоборот, должны увеличивать кулоновские взаимодействия между реакционными центрами, и поэтому они будут тормозить процесс.

Рассматриваемый механизм гидролиза сложных эфиров обозначается символом $V_{Ac}1$. Здесь: В (base) означает, что в реакции принимает участие основание (основной механизм); Ас (ацил) означает, что разрывается связь между кислотным остатком (ацильным фрагментом) и атомом кислорода; цифра 1 свидетельствует, что в стадии, лимитирующей скорость реакции, участвует одна молекула.

Возможно иное протекание реакции гидролиза сложных эфиров. В стадии, лимитирующей скорость реакции, может происходить атака гидроксильным анионом карбонильного атома углерода сложного эфира с образованием тетраэдрического анионного промежуточного продукта:



Полученный интермедиат может отщепить этилат-анион (претерпеть реакцию β -распада), что приведет к образованию карбоновой кислоты:



При протекании реакции по этому механизму влияние заместителей в ароматическом ядре сложного эфира противоположное по сравнению с механизмом $V_{Ac}1$. В данном случае электроноакцепторные заместители, увеличивая частичный

положительный заряд на карбонильном атоме углерода, будут облегчать атаку анионом гидроксила, электронодонорные заместители будут тормозить процесс.

Второй механизм гидролиза сложных эфиров обозначается символом V_{Ac2} , где цифра 2 означает, что в стадии, лимитирующей скорость реакции, принимают участие две частицы.

Таким образом, если гидролиз сложных эфиров протекает по механизму V_{Ac1} , то величина реакционной константы должна быть отрицательной, если же процесс идет по механизму V_{Ac2} – положительной.

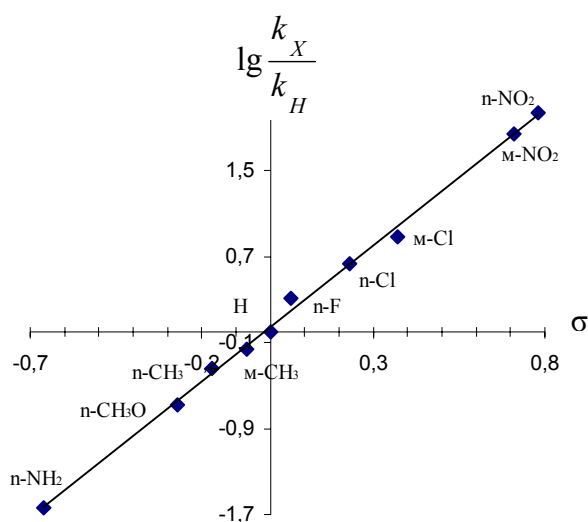


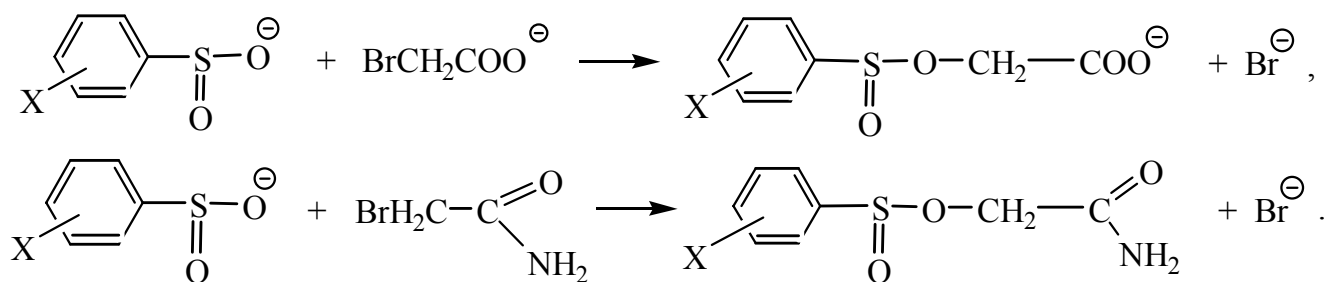
Рис.43. Зависимость относительной реакционной способности ($\lg K_X/K_H$) в реакции щелочного гидролиза этиловых эфиров замещенных бензойных кислот от σ -констант Гаммета (85%-ный этанол, 25⁰C)

V_{Ac2} .

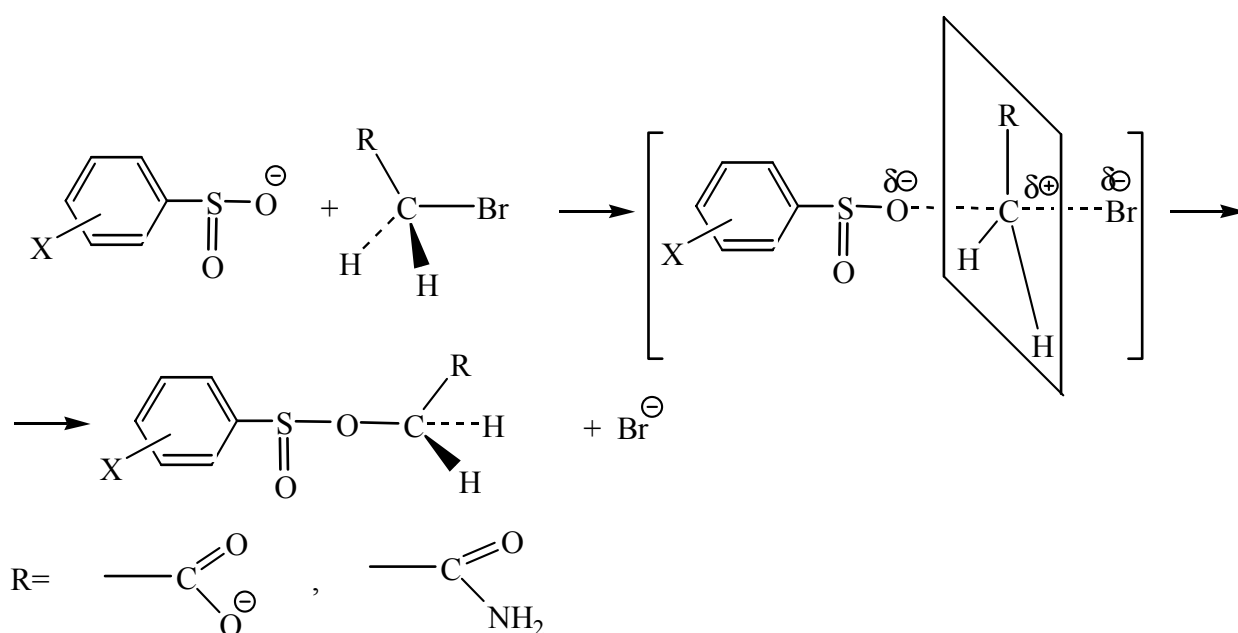
Примером реакций, в которых наблюдаются отрицательные величины реакционных констант, могут служить взаимодействия

Из рис.43 видно, что константы скорости реакций щелочного гидролиза эфиров возрастают при введении в их ароматическое ядро электроноакцепторных заместителей, и уменьшаются при введении электронодонорных. Величина реакционной константы для данной реакции (тангенс угла наклона на рис.43) положительна и равна +2,556. Таким образом, знак реакционной константы позволяет выбрать из двух возможных путей гидролиза сложных эфиров один: рассматриваемая реакция протекает по механизму

солей арилсульфиновых кислот с натриевой солью бромуксусной кислоты и ее амидом:



Эти реакции описываются кинетическими уравнениями общего второго порядка, частные порядки по реагентам равны единице. Рассматриваемые превращения протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ($\text{S}_{\text{N}}2$). В ходе этой реакции атом кислорода с частичным отрицательным зарядом (нуклеофильный центр) атакует насыщенный атом углерода производного бромуксусной кислоты (электрофильный центр):



Очевидно, что активность анионов арилсульфиновых кислот должна возрастать при введении в их ароматическое ядро электронодонорных заместителей и уменьшаться при введении электроноакцепторных. На рис.44 приведены зависимости

логарифмов констант скоростей рассматриваемых реакций от σ -констант Гаммета.

Как видно из рис.44, реакционная способность в рассматриваемых сериях описывается уравнением Гаммета, реакции арилсульфиновых кислот с анионом бромуксусной кислоты (прямая 1) характеризуются меньшими константами скоростей по сравнению с реакциями с бромацетамидом. В первом случае величина реакционной константы равна (-0,727), во втором – (-0,918).

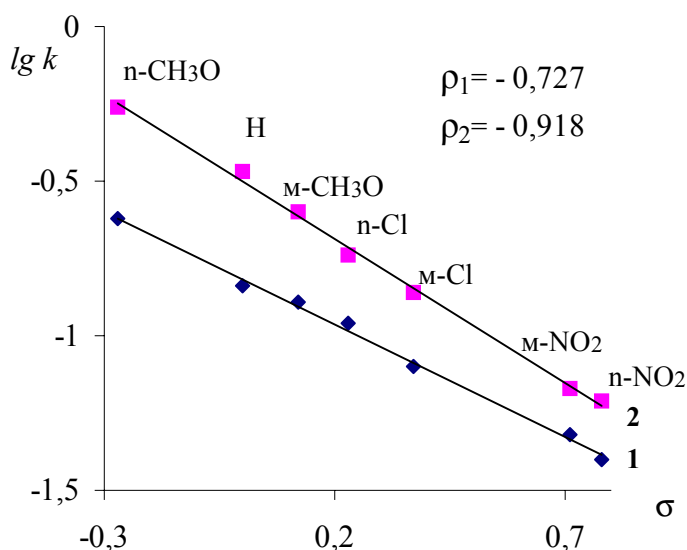


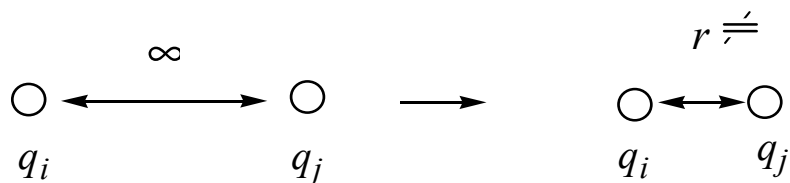
Рис.44. Зависимость логарифмов констант скоростей реакций анионов арилсульфиновых кислот с анионом бромуксусной кислоты (1) и с бромацетамидом (2) от σ -констант Гаммета (вода, 60°C)

В обсуждаемом случае для более активной системы (реакции с бромацетамидом) характерна и бóльшая чувствительность (бóльшее абсолютное значение реакционной константы) к изменению электронного характера заместителей в реагенте.

Рассмотрим вопрос: чем обусловлена повышенная активность бромацетамида по сравнению с анионом бромуксусной кислоты в реакциях с анионами арилсульфиновых кислот, и почему первые реакции характеризуются большей абсолютной величиной реакционной константы по сравнению со вторыми.

Проанализируем первоначально общий случай химических реакций, в которых осуществляется взаимодействие двух точечных зарядов. Будем полагать, что в ходе этого процесса при образовании

переходного состояния два заряда (q_i и q_j) с бесконечного удаления друг от друга сближаются до расстояния $r^\ddagger$



Константа скорости химической реакции в рамках теории активированного комплекса описывается уравнением

$$k = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}},$$

или

$$\ln k = \ln \frac{\kappa_B \cdot T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT},$$

где величина $\Delta G^\ddagger$ - различие в свободных энергиях Гиббса переходного состояния и реагентов.

Произведем разделение величины $\Delta G^\ddagger$ на неэлектростатическую ($\Delta G_{н.эл.см.}^\ddagger$) и электростатическую ($\Delta G_{эл.см.}^\ddagger$) части:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{н.эл.см.}^\ddagger + \Delta G_{эл.см.}^\ddagger. \quad (2.13)$$

С учетом выражения (2.13) можно записать:

$$\ln k = \ln \frac{\kappa_B \cdot T}{h} - \frac{\Delta G_{н.эл.см.}^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta G_{эл.см.}^\ddagger}{RT}. \quad (2.14)$$

Будем полагать, что в серии однотипных превращений неэлектростатические взаимодействия постоянны, а все различия в реакционной способности обусловлены изменениями электростатического члена в свободной энергии активации Гиббса. Полагая, что

$$\ln k = \ln \frac{\kappa_B \cdot T}{h} - \frac{\Delta G_{н.эл.см.}^\ddagger}{RT} = \text{const} = a, \quad (2.15)$$

получаем

$$\ln k = a - \frac{\Delta G_{эл.см.}^\ddagger}{RT}. \quad (2.16)$$

Величину $\Delta G_{эл.ст.}^\ddagger$ можно рассчитать исходя из следующих соображений. Между взаимодействующими зарядами q_i и q_j на расстоянии r действует кулоновская сила, равная

$$F = \frac{q_i \cdot q_j}{\varepsilon \cdot r^2} \quad (2.17)$$

При сближении двух зарядов с бесконечно большого расстояния, равного $r^\ddagger$, совершается работа:

$$A = - \frac{q_i \cdot q_j}{\varepsilon \cdot r^\ddagger} \quad (2.18)$$

Система взаимодействующих зарядов в термодинамическом смысле является закрытой: она может обмениваться с окружающими частицами энергией, но не массами. Для термодинамически закрытой системы работа, совершенная в ней или над ней, равна изменению энергии Гиббса в этой системе, взятой с обратным знаком, т.е.

$$-\Delta G_{эл.ст.}^\ddagger = A = - \frac{q_i \cdot q_j}{\varepsilon \cdot r^\ddagger} \quad (2.19)$$

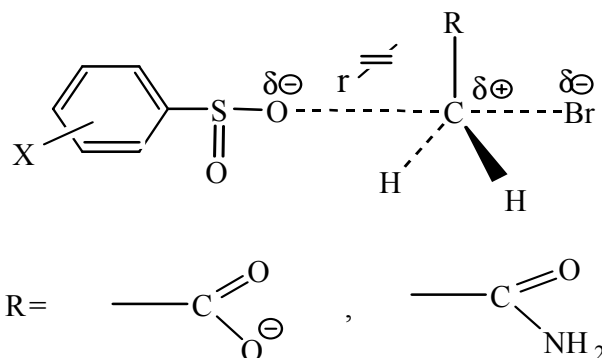
С учетом выражения (2.19) уравнение (2.16) приобретает вид:

$$\ln k = a - \frac{q_i \cdot q_j}{\varepsilon \cdot r^\ddagger \cdot R \cdot T} \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) позволяет провести анализ всех случаев изменения реакционной способности в обсуждаемых превращениях.

Рассмотрим, чем обусловлена повышенная активность анионов арилсульфиновых кислот в реакции с бромацетамидом по сравнению с анионом бромуксусной кислоты. Ответ на этот вопрос кроется в электронной структуре переходного состояния обсуждаемых превращений. Представим ее следующим образом: в переходном состоянии связь C-Br частично разрушилась

(претерпела гетеролиз), что вызвало появление частичного отрицательного и частичного положительного зарядов на атоме брома и углерода соответственно; атом кислорода сульфинового фрагмента, имеющий частичный отрицательный заряд, в переходном состоянии находится от атома углерода на расстоянии $r^\ddagger$; между атомами кислорода и углерода действуют кулоновские силы притяжения



Будем полагать, что параметры переходного состояния являются неизменными для всех рассматриваемых реакций, т.е. степень разрыва связи C-Br не зависит от заместителей при атоме углерода и от природы второго реагента, и расстояние $r^\ddagger$ остается постоянным для всех реакций.

Величина частичного положительного заряда на атоме углерода в приведенной выше структуре переходного состояния, с одной стороны, зависит от степени разрыва связи C-Br, с другой стороны, она зависит и от природы заместителя R при атоме углерода. Величины индуктивных (σ_I) и σ_{para} -констант Гаммета рассматриваемых заместителей равны:

	σ_I	σ_{para}
$\text{---C(=O)O}^\ominus$	-0,05	0
---C(=O)NH_2	0,21	0,36

Из этих данных следует, что амидная группа является более электроноакцепторной, чем ионизированная карбокисильная группа. Следовательно, величина частичного положительного заряда на атоме углерода в переходном состоянии в реакциях с участием бромацетамида будет больше, чем в реакциях с анионом бромуксусной кислоты. Поэтому если мы рассматриваем реакции отдельных анионов арилсульфиновых кислот (например, аниона бензолсульфиновой кислоты) с бромацетамидом и анионом бромуксусной кислоты, то в соответствии с уравнением (2.20) константы скорости реакций с бромацетамидом всегда должны быть больше по сравнению с константами скоростей реакций с анионами бромуксусной кислоты (независимо от природы заместителя в ароматическом ядре сульфиновой кислоты). Это явление действительно наблюдается экспериментально (см. рис.44).

Попытаемся далее ответить на вопрос, почему для реакций бромацетамида с анионами арилсульфиновых кислот наблюдаются большие величины реакционных констант по сравнению с реакциями бромацетамида с анионами бромуксусной кислоты.

Введем обозначения: пусть q_1 - величина частичного положительного заряда на атоме углерода в переходном состоянии в реакциях с участием аниона бромуксусной кислоты; q_2 - величина заряда на атоме углерода в реакциях с участием бромацетамида; q_H - величина частичного отрицательного заряда на атоме кислорода аниона бензолсульфиновой кислоты; q_X - величина частичного отрицательного заряда на атоме кислорода аниона бензолсульфиновой кислоты, содержащей в ароматическом ядре заместитель X.

Выражение для логарифма константы скорости реакции аниона бензолсульфиновой кислоты с анионом бромуксусной кислоты в соответствии с уравнением (2.20) можно выразить уравнением:

$$\lg(k_H)_1 = a - \frac{q_H \cdot q_1}{\varepsilon \cdot r^\ddagger \cdot RT} \quad (2.21)$$

Аналогично для реакции аниона замещенной бензолсульфиновой кислоты с анионом бромуксусной кислоты можно записать:

$$\lg(k_X)_1 = a - \frac{q_X \cdot q_1}{\varepsilon \cdot r^\ddagger \cdot RT} \quad (2.22)$$

Вычитание из уравнения (2.22) выражения (2.21) приводит к новому уравнению:

$$\lg(k_X)_1 - \lg(k_H)_1 = \lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_1 = \frac{q_1(q_H - q_X)}{\varepsilon \cdot r^\ddagger \cdot RT} \quad (2.23)$$

Аналогично для реакций с участием бромацетамида можно записать:

$$\lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_2 = \frac{q_2(q_H - q_X)}{\varepsilon \cdot r^\ddagger \cdot RT} \quad (2.24)$$

откуда отношения равенств (2.23) и (2.24)

$$\lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_2 / \lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_1 = \frac{q_2}{q_1} \quad (2.25)$$

Вместе с тем:

$$\lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_2 = \rho_2 \cdot \sigma \quad (2.26)$$

$$\lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_1 = \rho_1 \cdot \sigma \quad (2.27)$$

и отношение равенств (2.26) и (2.27)

$$\lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_2 / \lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_1 = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2.28)$$

Из сопоставления уравнений (2.25) и (2.28) следует:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{q_2}{q_1} \quad (2.29)$$

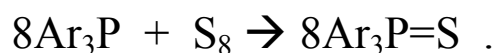
Мы получаем важное соотношение (2.29), из которого видно, что отношение реакционных констант в рассматриваемых превращениях определяется отношением зарядов на реакционном центре субстратов (атакующие агенты - анионы арилсульфиновых кислот, субстраты – бромацетамид и анион бромуксусной кислоты). Из уравнения (2.29) следует, что бóльшие величины реакционных констант должны наблюдаться для тех реакций, где на реакционном центре субстрата имеется больший заряд. Этот вывод полностью соответствует наблюдаемой экспериментально картине (см. рис.44).

Таким образом, приведенное рассмотрение приводит к важному заключению: если реакционная способность в сериях однотипных превращений определяется кулоновскими взаимодействиями, то большая активность наблюдается для тех серий, где величины частичных зарядов на реакционных центрах субстрата способствуют возрастанию электростатических взаимодействий; величины реакционных констант изменяются пропорционально величинам зарядов на реакционных центрах молекул субстрата.

Иногда возникает необходимость описания влияния заместителей в таких реакциях, когда в ароматическом ядре (или ядрах) одновременно меняется несколько заместителей. В этих случаях влияние заместителей на реакционную способность считается аддитивным и уравнение Гаммета (2.12) используется в виде

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \Sigma \sigma . \quad (2.30)$$

Примером использования уравнения (2.30) может служить описание активности в реакциях элементной серы с триарилфосфинами:



Эти реакции описываются кинетическим уравнением общего второго порядка: первого порядка – по триарилфосфинам и циклооктасере соответственно. На рис.45 приведена зависимость логарифмов констант скоростей реакций триарилфосфинов в реакции с циклооктасерой от суммы σ -констант заместителей в ароматических ядрах фосфина.

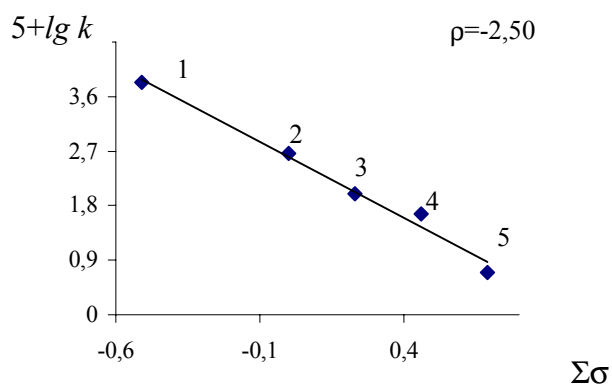
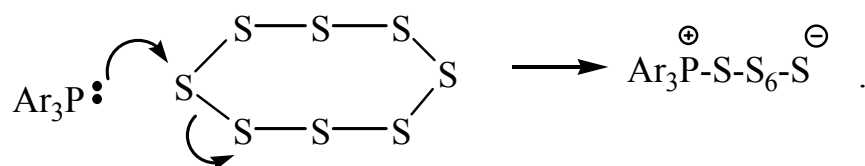


Рис.45. Зависимость логарифмов констант скоростей реакций триарилфосфинов

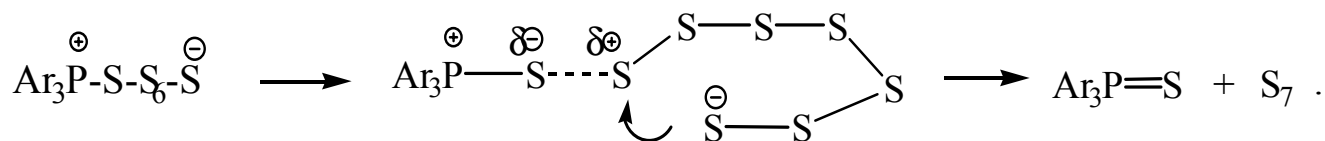
в реакции с циклооктасерой в бензоле при 25⁰С от суммы констант заместителей Гаммета ($\Sigma\sigma$). Заместители в ароматических ядрах: $R_1=R_2=R_3=\text{CH}_3$ (1); $R_1=R_2=R_3=\text{H}$ (2); $R_1=\text{Cl}$, $R_2=R_3=\text{H}$ (3); $R_1=R_2=\text{Cl}$, $R_3=\text{H}$ (4); $R_1=R_2=R_3=\text{Cl}$ (5).

Как видно из приведенных данных, реакционная способность триарилфосфинов в реакциях с серой возрастает при введении в их ароматические ядра электронодонорных заместителей и понижается при введении электроноакцепторных. Величина реакционной константы равна $-2,50$. Закономерности кинетического протекания реакций (первые порядки по реагентам), а также характер влияния заместителей позволили предложить для данного превращения стадийный механизм его протекания.

На первой стадии атом фосфора своей неподеленной парой электронов атакует вакантную d -орбиталь одного из атомов серы, при этом одновременно происходит разрыв связи сера-сера:



На второй стадии происходит внутримолекулярная атака анионным центром атома серы с отщеплением циклогептасеры:



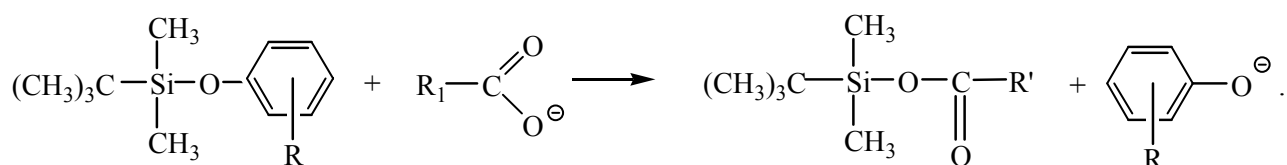
Характер влияния заместителей в ароматических ядрах фосфина согласуется с предположением, что в данном случае стадией, определяющей скорость реакции, является первая.

Для описания влияния заместителей на реакционную способность в соединениях насыщенного ряда Тафтом было предложено уравнение, аналогичное уравнению Гаммета:

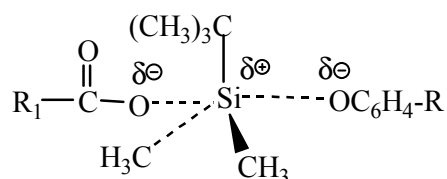
$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho \cdot \sigma_I. \quad (2.31)$$

Соотношение (2.31) получило название уравнения Тафта.

Примером применения уравнения Тафта может служить описание реакционной способности анионов замещенных карбоновых кислот в реакции с диметил-*трет*-бутиларил-оксисиланами:



Кинетические уравнения этих реакций имеют общий второй порядок. Наблюдаются первые порядки по реагентам. Эти данные служат доводом в пользу протекания превращений по $\text{S}_{\text{N}}2$ – механизму. В переходном состоянии этих реакций происходит нуклеофильная атака атомом кислорода аниона карбоновой кислоты атома кремния. Процесс сопровождается одновременным разрывом связи Si-O:



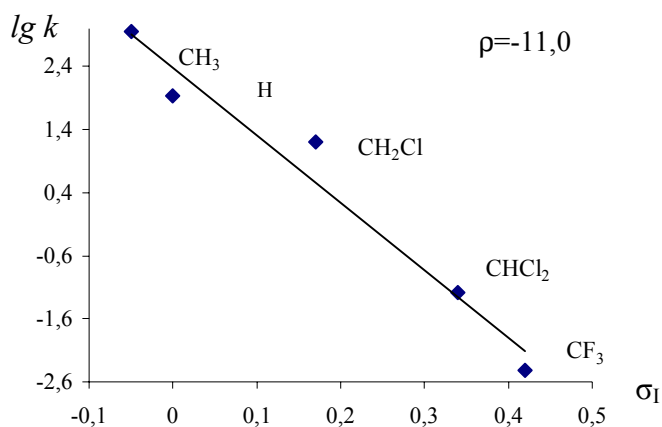


Рис.46. Зависимость логарифмов констант скоростей анионов замещенных карбоновых кислот $\text{RCOO}^\ominus$ в реакции с диметил-*трет*-бутил-(3-хлорфенокси)силаном от индуктивных констант (σ_I) заместителей (диметил-формамид, 30°C)

ходном состоянии происходит существенный разрыв связи Si-O.

С предлагаемым механизмом $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа согласуется и влияние заместителей в ароматическом ядре силана на реакционную способность (рис.47).

Большое положительное значение реакционной константы указывает на то, что в переходном состоянии связь Si-O претерпевает значительный гетеролиз и на атоме кислорода феноксильного фрагмента концентрируется большой частичный отрицательный заряд. Электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре феноксильной группы, уменьшая величину этого заряда, способствуют пространственному разъединению атомов кремния и кислорода.

На рис. 46 приведена зависимость логарифмов констант скоростей анионов замещенных карбоновых кислот в реакции с диметил-*трет*-бутил-(3-хлорфенокси)силаном. Величина реакционной константы для данных реакций отрицательна. Это согласуется с нуклеофильной атакой атома кислорода на атом кремния. Большое абсолютное значение реакционной константы указывает на то, что в пере-

Использование уравнения Гаммета в органической химии позволило выяснить природу многих механизмов химических реакций. Вместе с тем обнаружилось, что σ -константы Гаммета и индуктивные константы заместителей описывают далеко не все случаи влияния на реакционные центры. Последнее обстоятельство потребовало введения дополнительных шкал заместителей.

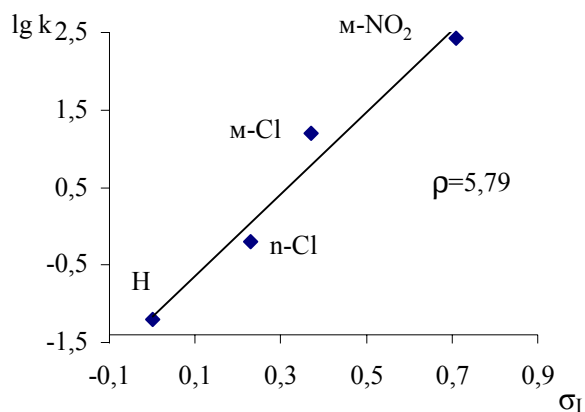


Рис.47. Зависимость логарифмов констант скоростей в реакциях анионов монохлоруксусной кислоты $\text{ClCH}_2\text{COO}^\ominus$ с диметил-*трет*-бутиларил-оксисиланами $\text{RC}_6\text{H}_4\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ от σ -констант Гаммета (диметил-формамид, 30⁰С)

2.6. Дополнительные шкалы эффектов заместителей

При описании реакций сольволиза (взаимодействие молекул реагента с молекулами растворителя, который находится в избытке) 2-арил-2-хлорпропанов (кумилхлоридов) в водном ацетоне было обнаружено, что на гамметовскую прямую укладываются точки, соответствующие *мета*-заместителям и заместителям, проявляющим –С-эффект.

Заместители, способные проявлять +С-эффект, существенно отклоняются от общей зависимости: соединения с подобными заместителями обладают значительно большей реакционной способностью, чем это следовало бы из их электронных эффектов, описываемых σ -константами Гаммета (рис.48).

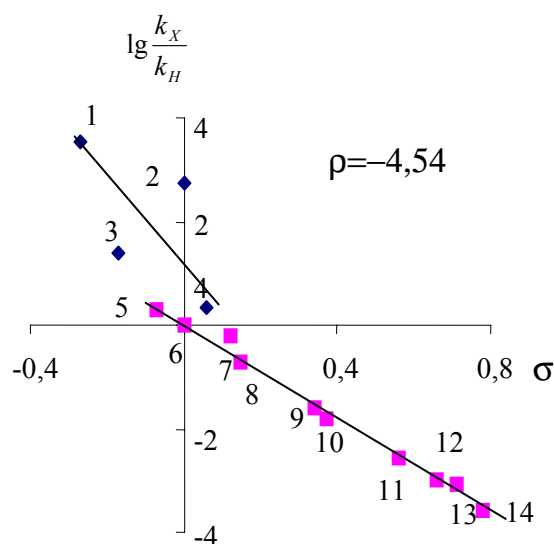
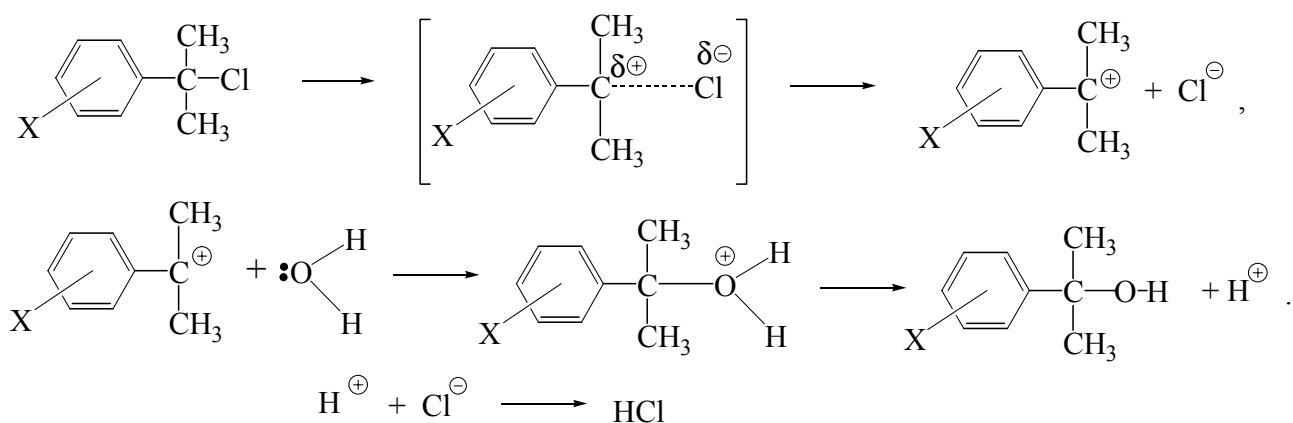


Рис.48. Зависимость логарифмов относительных скоростей ($\lg \frac{k_x}{k_H}$) в реакции сольволиза замещенных кумилхлоридов в 90% водном ацетоне при 25⁰С от σ -констант Гаммета. Номера заместителей в ароматическом ядре кумилхлоридов: n-CH₃O (1), n-CH₃S (2), n-CH₃ (3), n-F (4), m-CH₃ (5), H (6), m-CH₃O (7), m-CH₃S (8), m-F (9), m-Cl (10), m-CN (11), n-CN (12), m-NO₂ (13), n-NO₂ (14)

Сольволиз кумилхлоридов в водном ацетоне протекает по механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения:



Стадией, лимитирующей скорость реакции при сольволизе кумилхлоридов, является первая. На этой стадии происходит гетеролиз связи C-Cl, и на атоме углерода в переходном состоянии начинает формироваться вакантная *p*-орбиталь. Одновременно этот атом углерода приобретает частичный положительный заряд. С

точки зрения способности вступать в сопряжение этот атом приобретает –С-характер. Поэтому в системе кумилхлоридов в переходном состоянии наблюдается повышенная степень сопряжения заместителей с +С-эффектом с реакционным центром, проявляющим –С-эффект, который отсутствовал в стандартной реакционной серии – ионизации бензойных кислот.

Сопряжение между центрами, проявляющими –С и +С-эффекты, получило название прямого полярного сопряжения.

Эффект прямого полярного сопряжения в реакции ионизации кумилхлоридов (первая стадия сольволиза) приводит к более значительной, чем это следовало бы ожидать из обычных констант заместителей Гаммета, стабилизации частичного положительного заряда на атоме углерода, связанного с хлором. Это вызывает уменьшение энергии кулоновского взаимодействия между атомом хлора и атомом углерода. Отсюда возникает более легкое пространственное разъединение этих атомов.

Для характеристики эффектов заместителей, способных к прямому полярному сопряжению с –С-реакционным центром, были введены электрофильные константы заместителей σ^+ . Эти константы определены из констант сольволиза кумилхлоридов (см. рис.48) в соответствии с уравнением:

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = -4,54\sigma^+ . \quad (2.32)$$

В уравнении (2.32) величина реакционной константы определена из тангенса угла наклона прямой на рис.48, включающей точки для *мета*-заместителей и заместителей, проявляющих –С-эффект. *Мета*-заместители, как уже указывалось ранее, в существенно меньшей степени участвуют в сопряжении. –С-Заместители (такие как –CN, –C(O)H, –NO₂-группы) не способны к повышенной стабилизации реакционного центра, проявляющего –С-эффект. При

выводе σ^+ -шкалы заместителей принято, что величины σ^+ -констант для *мета*-заместителей и заместителей, проявляющих –С-эффект, равны σ -константам Гаммета. Определенные из уравнения (2.32) электрофильные константы заместителей σ^+ приведены в табл.10.

Таблица 10

Электрофильные константы заместителей σ^+

Заместитель	σ^+	Заместитель	σ^+
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N	-1,700	H	0,000
<i>n</i> -CH ₃ O	0,778	<i>n</i> -F	-0,073
<i>n</i> -CH ₃ S	-0,604	<i>n</i> -Cl	0,114
<i>n</i> -CH ₃	-0,311	<i>n</i> -Br	0,150

Способность к прямому полярному сопряжению с –С-реакционным центром в различных реакциях разная. Это зависит от того, насколько существенно сформирована вакантная орбиталь на реакционном центре и насколько велик частичный положительный заряд на нем. С целью учета этих явлений Юкава и Цуно предложили уравнение для описания относительной реакционной способности в различных сериях:

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \rho [\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)] , \quad (2.33)$$

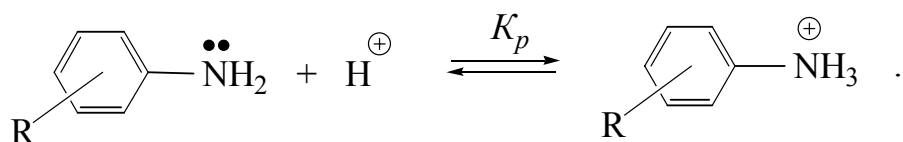
где член $(\sigma^+ - \sigma)$ учитывает способность заместителей к прямому полярному сопряжению с –С-реакционным центром, а коэффициент r учитывает вклад прямого полярного сопряжения в отдельной реакционной серии.

Уравнение (2.33) получило название уравнения Юкава-Цуно. Если величина r в соотношении (2.33) равна единице, то оно упрощается и приобретает вид

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma^+ . \quad (2.34)$$

Для описания влияния заместителей в тех случаях, когда реакционный центр проявляет +C-эффект, были введены нуклеофильные константы заместителей σ^- . Эти константы заместителей были введены на основе исследования констант диссоциации замещенных фенолов и констант основности замещенных анилинов. На рис.49 приведена зависимость логарифмов относительной основности замещенных анилинов от σ -констант Гаммета.

Количественной мерой основности замещенных анилинов являются константы равновесия процессов их протонирования:



Константы равновесия этих реакций тем больше, чем сильнее локализована неподеленная пара электронов на атоме азота. Атом азота в замещенных анилинах является +C-реакционным центром. Из рис.49 видно, что заместители, обладающие –C-эффектом, обуславливают пониженную основность анилинов (прямая на рис.49 проведена через точки, соответствующие *мета*-заместителям, и функциональным группам, не способным проявлять –C-эффект). В данном случае наблюдается прямое

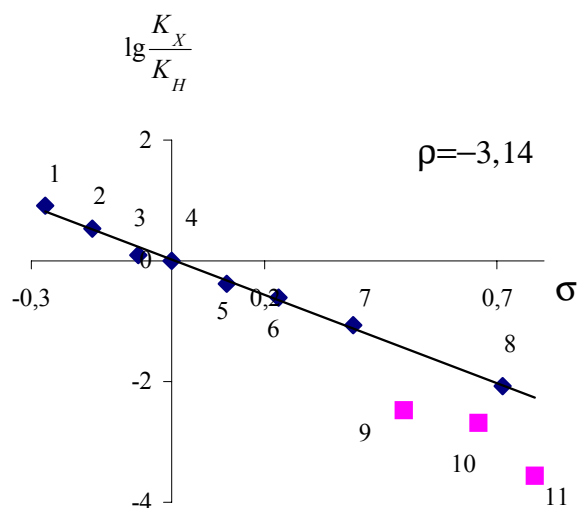


Рис.49. Зависимость логарифмов относительных констант основности замещенных анилинов в воде при 25⁰С от σ -констант Гаммета. Номера точек соответствуют заместителям: p-CH₃O (1), p-CH₃ (2), m-CH₃ (3), H (4), m-CH₃O (5), p-Cl (6), m-Br (7), m-NO₂ (8), p-CH₃CO (9), p-CN (10), p-NO₂ (11)

полярное сопряжение заместителей в ароматическом ядре анилинов с $-C$ -эффектом с атомом азота, проявляющим $+C$ -эффект. Для количественной характеристики этого эффекта были введены нуклеофильные константы заместителей σ^- (табл.11). Нуклеофильные константы мета-заместителей, и заместителей с $+C$ -эффектом при этом приняты равными обычным σ -константам Гаммета.

Таблица 11

Нуклеофильные константы заместителей σ^-

Заместитель	σ^-	Заместитель	σ^-
<i>n</i> -NO ₂	1,27	<i>n</i> -COOCH ₃	0,68
<i>n</i> -CHO	1,03	<i>n</i> -SOCH ₃	0,73
<i>n</i> -CN	0,88	<i>n</i> -SO ₂ CH ₃	1,05
<i>n</i> -COCH ₃	0,84	<i>n</i> -Si(C ₆ H ₅) ₃	0,29

Степень прямого полярного сопряжения заместителей с $-C$ -характером с реакционным центром, проявляющим $+C$ -эффект, в различных реакциях проявляются по-разному. Для учета этого эффекта Иошиото с сотрудниками предложили уравнение для описания активности:

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho [\sigma + r(\sigma^- - \sigma)] \quad (2.35)$$

Уравнение (2.35) по своему смыслу идентично уравнению Юкава-Цуно (2.33).

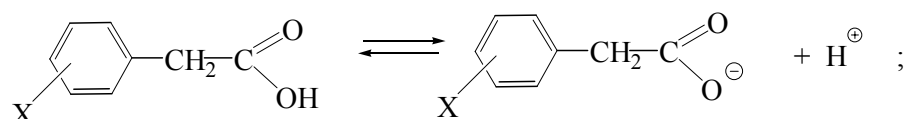
Иногда встречаются такие реакционные серии, когда замещенное ароматическое ядро и реакционный центр разделены мостиком, не способным проводить эффект сопряжения (например, мостик, состоящий из насыщенной углеводородной цепи):



В этом случае эффект заместителя до атома углерода ароматического кольца, соединенного с насыщенной углеводородной цепью, передается и по индуктивному, и по мезомерному эффектам, а далее этот эффект распространяется только по индуктивному механизму. Замещенное ароматическое кольцо в данном случае выступает как единый заместитель, способный оказывать индуктивное влияние.

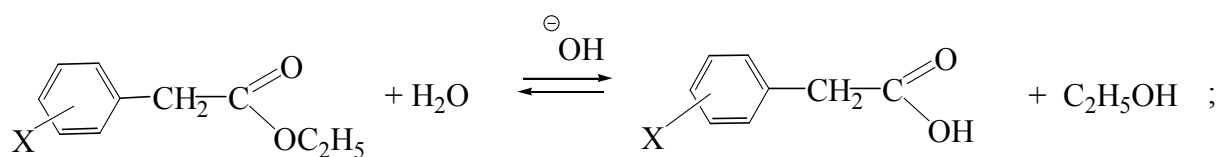
Для количественной характеристики индуктивных свойств замещенных фенилов были введены индукционные константы σ^0 . Определение σ^0 -констант проводилось на основе изучения характеристик различных реакционных серий:

- констант равновесия ионизации замещенных фенилуксусных кислот:



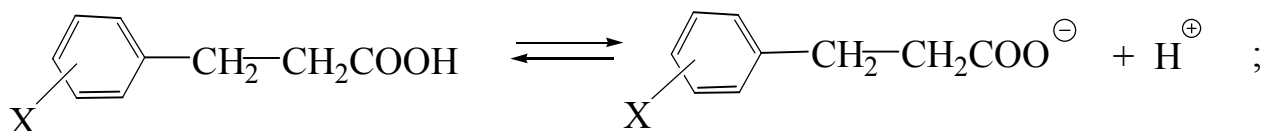
$$\lg \frac{k_X}{k_H} = 0,46\sigma^0 \quad (\text{вода, } 25^\circ\text{C})$$

- констант скоростей щелочного гидролиза этиловых эфиров замещенных фенилуксусных кислот:



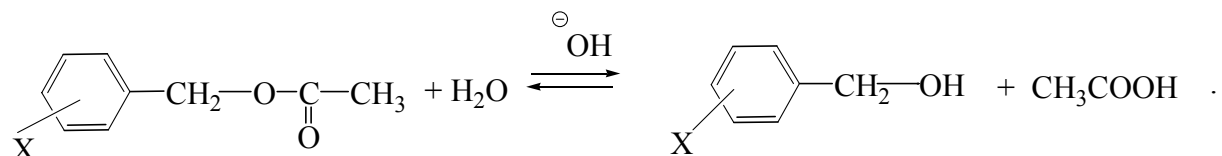
$$\lg \frac{k_X}{k_H} = 1,00 \cdot \sigma^0 \quad (88\% \text{ этанол, } 30^\circ\text{C})$$

- констант диссоциации 2-арилпропионовых кислот:



$$\lg \frac{k_X}{k_H} = 0,24 \cdot \sigma^0 \quad (\text{вода, } 25^\circ\text{C})$$

- констант скоростей щелочного гидролиза замещенных бензилацетатов:



$$\lg \frac{k_X}{k_H} = 0,73 \cdot \sigma^\circ \quad (60\% \text{ ацетон, } 25^\circ\text{C})$$

Выбор реакционных констант в приведенных выше уравнениях при определении σ° -констант заместителей обуславливался тем, что необходимо было соблюсти равенство σ° -констант, определяемых из разных реакционных серий, а также тем, чтобы получаемая шкала величин констант заместителей была близка по своему масштабу к другим известным шкалам. В табл.12 приведены индукционные константы σ° для ряда замещенных фенилов.

Таблица 12

Индукционные константы σ° для замещенных фенилов
(указаны заместители в ароматическом кольце)

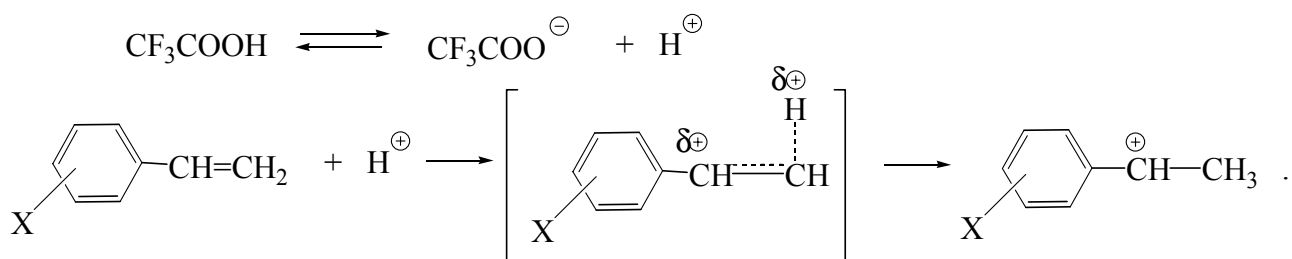
X	σ°		X	σ°	
	<i>пара</i>	<i>мета</i>		<i>пара</i>	<i>мета</i>
(CH ₃) ₂ N	-0,44	-0,15	CH ₃	-0,15	-0,07
H ₂ N	-0,38	-0,14	H	0,00	0,00
CH ₃ O	-0,12	0,13	CN	0,69	0,62
F	0,17	0,35	COOCH ₃	0,46	0,36
Cl	0,27	0,37	COCH ₃	0,46	0,34
Br	0,26	0,38	NO ₂	0,82	0,70
I	0,27	0,35			

Рассмотрим некоторые примеры практического использования введенных новых шкал заместителей. На рис.50 приведена

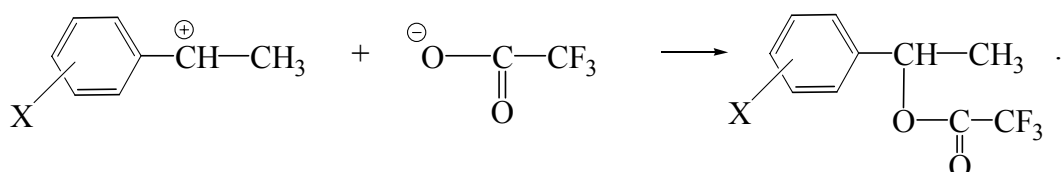
зависимость относительных скоростей присоединения трифторуксусной кислоты к замещенным в ядре стирилам:



Рассматриваемое превращение протекает по механизму электрофильного присоединения по двойным связям. На первой стадии, определяющей скорость реакции, протон атакует двойную связь:



На второй стадии (быстрой) возникший карбениевый ион реагирует с трифторацетат-анионом:



Электронодонорные заместители в ароматическом ядре стирилов двояким образом способствуют протонированию двойной связи: с одной стороны, они увеличивают электронную плотность на концевом атоме углерода и его кулоновское взаимодействие с протоном, а с другой стороны, они взаимодействуют с частично образованной в переходном состоянии вакантной орбитой (вступают в сопряжение). В ходе этого взаимодействия выделяется энергия, что является причиной уменьшения энергии переходного состояния. Эти обстоятельства приводят к увеличению констант скоростей реакции. Электроноакцепторные заместители с указанных точек зрения должны действовать прямо противоположно. На рис.50 приведена корреляция от параметров

уравнения Юкава-Цуно относительной реакционной способности стиролов в реакции с трифторуксусной кислотой.

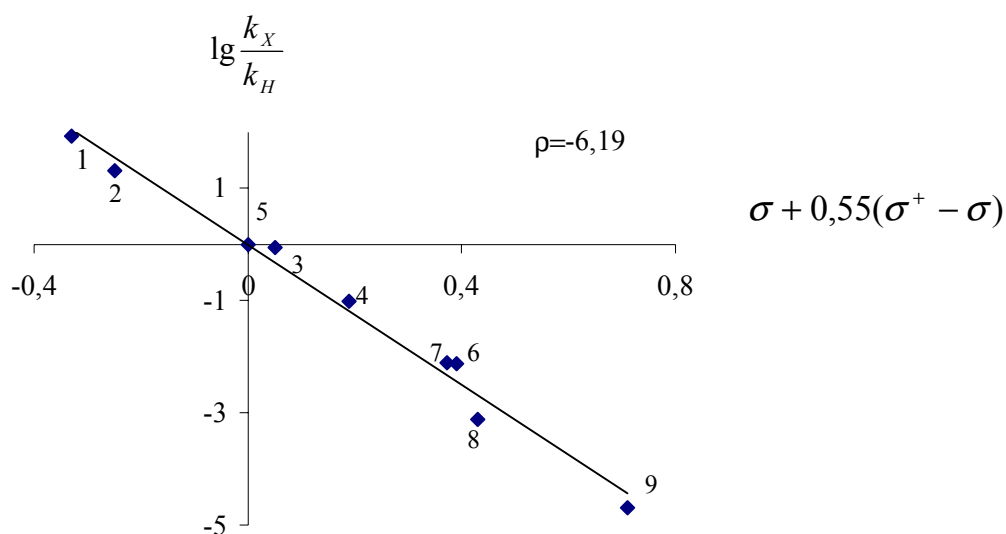
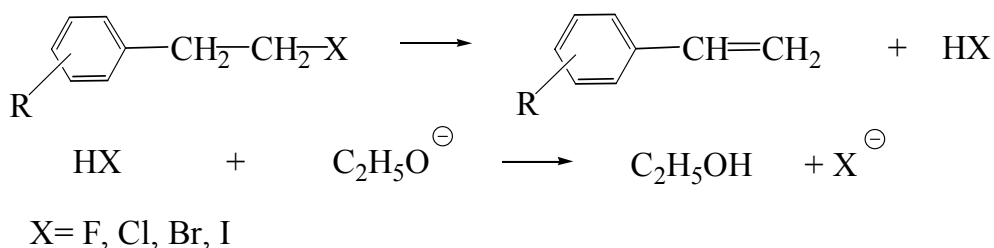


Рис.50. Зависимость логарифмов относительных скоростей реакции замещенных в ядре стиролов с трифторуксусной кислотой от параметров уравнения Юкава-Цуно. Номера точек соответствуют заместителям: *n*-CH₃S (1), *n*-CH₃ (2), *n*-F (3), *n*-Br (4), H (5), *m*-Br (6), *m*-Cl (7), *m*-CF₃ (8), *m*-NO₂ (9). 100% CF₃COOH, 25⁰C. (Приведены данные работы: Allen A.D., Rosenbaum M. et. al. J.Org.Chem. 1982. V.47. №2. P.4234-4239)

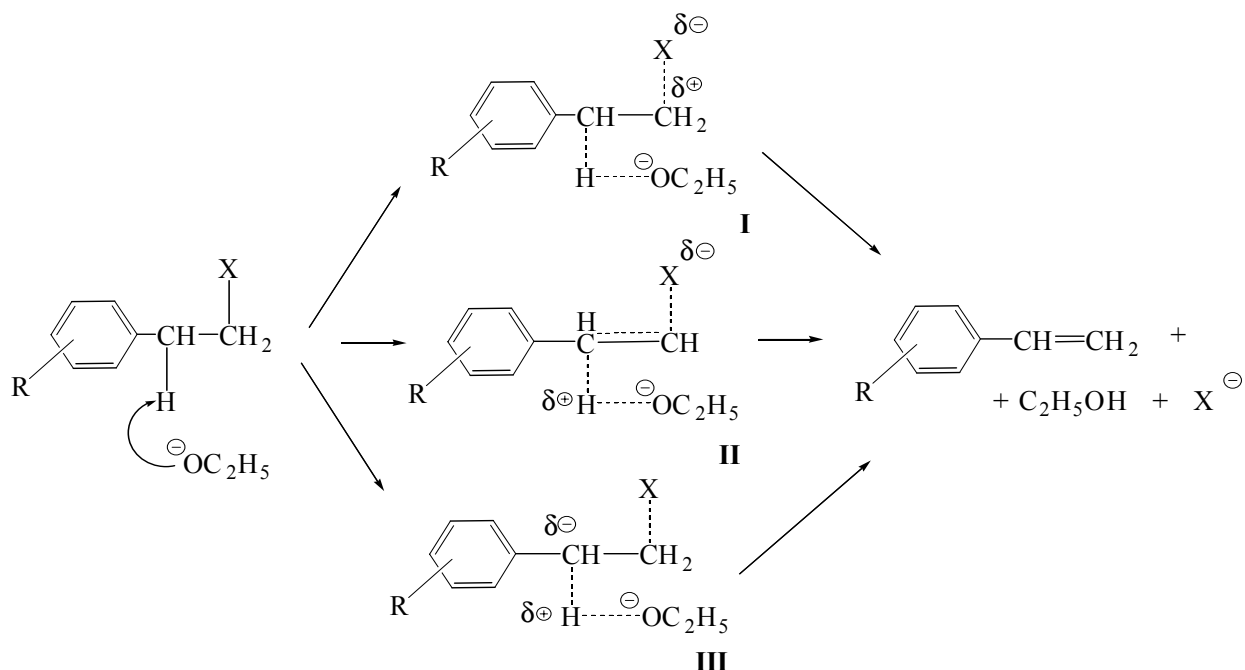
Влияние заместителей в рассматриваемой серии велико: величина реакционной константы - очень большое отрицательное число (рис.50), что указывает на наличие существенного положительного заряда на атоме углерода двойной связи стиролов. То, что для описания реакционной способности в исследуемой серии необходимо использовать уравнение Юкава-Цуно, и то, что реакции характеризуются большой отрицательной величиной реакционной константы (константы скорости при переходе от *n*-CH₃S- к *n*-NO₂-заместителю изменяются более чем в 10⁶ раз), согласуется с обсуждаемым механизмом превращения.

Активность в реакциях элиминирования (отщепления) элементов галоидводородных кислот от 1-арил-2-галоидэтанов под действием этилат-аниона в этиловом спирте



требуется для описания нуклеофильных констант заместителей σ^- . Эти реакции имеют общий второй порядок, частные порядки по галогениду и этилат-аниону равны единице. Рассматриваемые превращения протекают по механизму E2 (элиминирование бимолекулярное). Алкоголят-анион в этой реакции служит не только средством связывания галоидводородов (тем самым блокируется обратное развитие процесса), но и играет важную роль в процессе отрыва протона от молекулы субстрата.

На приведенной ниже схеме рассмотрены различные структуры переходных состояний при протекании реакций по механизму E2. Пунктирами на схеме показаны слабые связи, точками – прочные связи.



В реакциях может преобладать разрыв связи С-Х над разрывом связи С-Н. В этом случае, очевидно, электронодонорные заместители в ароматическом ядре должны способствовать реакции. Превращения, протекающие через структуру переходного состояния **I**, должны характеризоваться отрицательной величиной реакционной константы.

В реакциях степени разрыва связей С-Н и С-Х могут быть выражены в равной степени (структура **II**). В этом случае на атомах углерода нет заряда (начинает образовываться двойная связь), и с позиций кулоновских взаимодействий заместители не должны оказывать влияния на скорости реакций.

При протекании превращений через структуру переходного состояния **III**, когда разрыв связи С-Н опережает разрыв связи С-Х, на атоме углерода, связанном с ароматическим ядром, начинает формироваться карбанионный центр. В этом случае электроноакцепторные заместители должны способствовать реакции, величины реакционной константы должны быть положительными, а активность систем должна описываться с использованием нуклеофильных констант заместителей. Имеющиеся данные согласуются именно с протеканием реакции через третью структуру переходного состояния. В табл.13 приведены величины реакционных констант для рассматриваемых реакций.

Из данных табл.13 следует, что величина реакционной константы в обсуждаемых превращениях зависит от природы галогенов в молекулах. Степень разрыва связи С-Н при протекании реакций через третью структуру переходного состояния разная в зависимости от природы галогена. Более сильно этот разрыв происходит в случае фторпроизводных (отсюда и наибольшая

величина реакционной константы), в меньшей степени – в случае йод-производных.

Таблица 13

Величины реакционных констант ρ для реакций
1-арил-2-Х-этанов натрия в этаноле при 30°C

X	ρ
F	3,12
Cl	2,61
Br	2,15
I	2,07

2.7. Принцип линейности свободных энергий

Использование уравнения Гаммета и подобных соотношений для описания изменений констант скоростей (равновесия) предполагает, что в сопоставляемых процессах соблюдается принцип линейности свободных энергий Гиббса (ЛСЭ).

Пусть какая-либо реакция описывается уравнением Гаммета:

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho \cdot \sigma .$$

Величина σ -константы представляет собой логарифм отношения константы диссоциации замещенной бензойной кислоты к незамещенной:

$$\sigma = \lg \frac{K_X}{K_H} .$$

Так как между константами равновесия и изменением свободной энергии Гиббса реакции существует соотношение:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} ,$$

то

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \frac{\Delta G_H - \Delta G_X}{2,3RT} .$$

Введем обозначение:

$$\Delta G_H - \Delta G_X = \Delta \Delta G .$$

тогда получим:

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \frac{\Delta \Delta G}{2,3RT} . \quad (2.36)$$

В выражении (2.36) величина $\Delta \Delta G$ представляет собой разницу в свободных энергиях Гиббса процессов диссоциации незамещенной и замещенной бензойных кислот.

Между константами скоростей реакций и изменением свободной энергии Гиббса активации, как уже указывалось выше, существует взаимосвязь:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} .$$

С учетом последнего выражения можно легко получить уравнение:

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \frac{\Delta G_H^\ddagger - \Delta G_X^\ddagger}{2,3RT} .$$

Введем обозначение:

$$\Delta G_H^\ddagger - \Delta G_X^\ddagger = \Delta \Delta G^\ddagger ,$$

тогда

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{2,3RT} . \quad (2.37)$$

С учетом выражений (2.36) и (2.37) исходное уравнение Гаммета можно записать в виде:

$$\Delta \Delta G^\ddagger = \rho \cdot \Delta \Delta G . \quad (2.38)$$

Из уравнения (2.38) следует, что если в какой-либо реакционной серии изменения констант скоростей реакций описываются уравнением Гаммета, то между различиями в свободных энергиях

активации в исследуемой серии и различиями в свободных энергиях реакций ионизации бензойных кислот существует пропорциональность. Величина реакционной константы ρ при этом является мерой пропорциональности.

При выводе σ -констант Гаммета мы предполагали, что величины констант ионизации замещенных бензойных кислот в основном зависят от кулоновских взаимодействий. Поэтому уравнение (2.38) надо понимать так: свободные энергии Гиббса, обусловленные кулоновскими взаимодействиями, в одной реакционной серии меняются пропорционально другой.

Уравнение, аналогичное выражению (2.38), легко получается и для случая, когда уравнением Гаммета описывают в какой-либо серии константы равновесия.

2.8 Изокинетическое соотношение

При использовании кулоновских представлений для интерпретации реакционной способности в различных сериях в неявном виде предполагалось, что изменения активности в пределах одной серии обусловлены различиями в энергиях (энтальпиях) активации превращений. Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, это явление соблюдается далеко не всегда. По картине температурной зависимости констант скоростей реакций в пределах одной реакционной серии могут реализоваться различные случаи (рис.51).

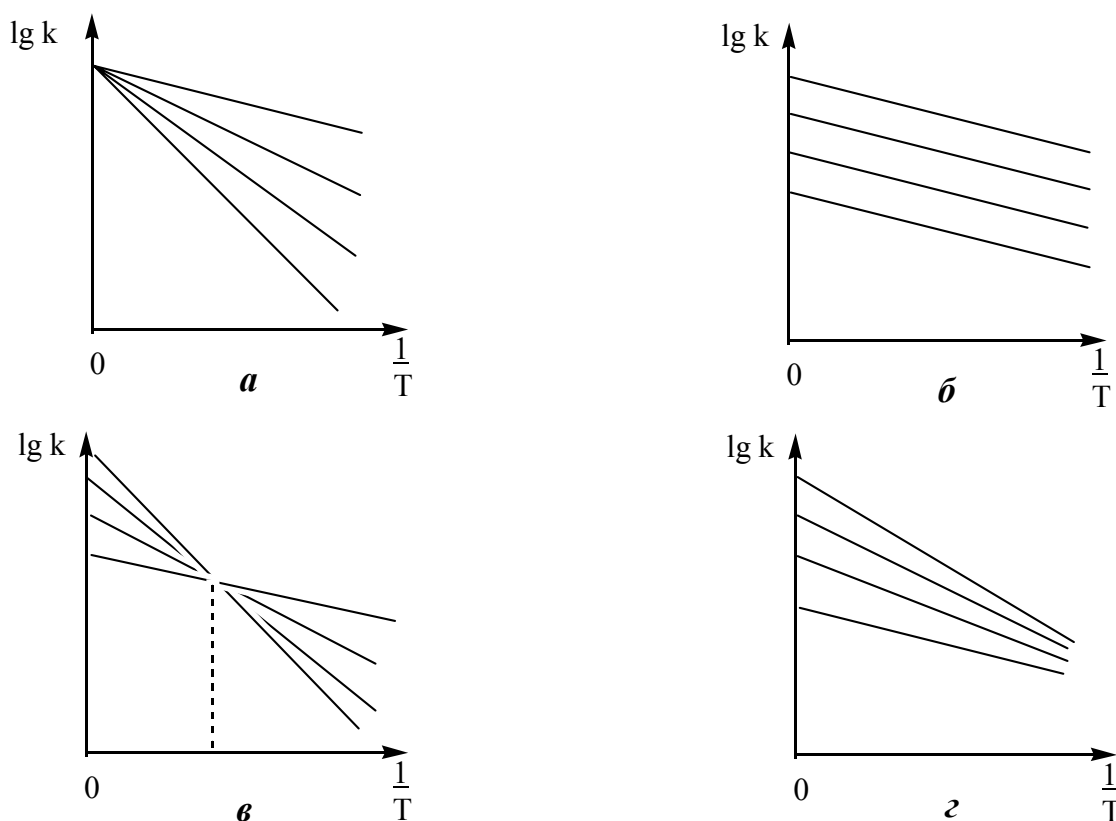


Рис.51. Характер аррениусовских прямых в различных реакционных сериях: *a* - пересечение аррениусовских прямых осуществляется при бесконечно большой температуре; *б* - аррениусовские прямые параллельны; *в* - аррениусовские прямые отдельных реакций внутри серии пересекаются в измеряемом интервале температур; *г* - аррениусовские прямые пересекаются при бесконечно низкой температуре

Аррениусовские прямые отдельных превращений в пределах одной реакционной серии могут пересекаться при бесконечно большой температуре (рис.51*a*). В этом случае во всем измеряемом интервале температур изменения в константах скоростей реакций в пределах серии соответствуют различиям в энергиях (энтальпиях) активации. Все превращения внутри реакционной серии характеризуются одинаковыми величинами предэкспоненциального множителя (энтропии активации). Подобные реакционные серии получили название изоэнтропийных. Для интерпретации реакционной способности в изоэнтропийных сериях могут быть

использованы любые теоретические положения, основанные на анализе влияния каких-либо факторов на энергии активации превращений (например, кулоновские представления).

Более сложный случай для теоретической интерпретации представлен на рис.51б. Здесь аррениусовские прямые отдельных превращений в пределах одной реакционной серии образуют семейство параллельных прямых. Отдельные взаимодействия внутри серии характеризуются одинаковыми энергиями активации, различия же в активности при любой фиксированной температуре обусловлены отличиями в предэкспоненциальных множителях (энтропиях активации) превращений. Такие реакционные серии называют изоэнтальпийными. Интерпретация реакционной способности в изоэнтальпийных реакционных сериях, если исходить из теоретических посылок, не может быть основана на использовании положений, в основе которых лежит анализ изменения потенциальной энергии системы. Тем не менее, как свидетельствуют экспериментальные данные, существует немало примеров, когда реакционная способность в подобных системах может быть проинтерпретирована именно при использовании таких положений: зачастую активность в изоэнтальпийных сериях хорошо описывается уравнениями Гаммета, Тафта.

Существуют, наконец, реакционные серии, где изменения в реакционной способности в пределах одной серии обусловлены изменениями как энергий (энтальпий) активации, так и величин предэкспоненциальных множителей (энтропий активации) (рис.51в,г). Одновременное изменение этих двух параметров приводит к пересечению аррениусовских прямых (рис.51в). Температура, при которой осуществляется пересечение аррениусовских прямых, называется изокинетической температурой, она обозначается символом β . Область изменений

реакционной способности на рис.51в делится на две части: ниже изокинетической температуры изменения в реакционной способности соответствуют различиям в энергиях активации; выше изокинетической температуры активность системы контролируется различиями в энтропиях активации. При переходе через изокинетическую температуру ряд активности меняется на прямо противоположный: с повышением температуры превращение с бóльшей энергией активации характеризуется и бóльшей константой скорости, чем превращение с меньшей энергией активации. В подобного типа взаимодействиях различают область энтальпийного контроля реакционной способности (ниже изокинетической температуры) и область энтропийного контроля (выше изокинетической температуры). Анализ реакционной способности в подобных сериях с позиций положений, учитывающих изменения потенциальной энергии при структурных вариациях в реагентах, необходимо проводить с использованием либо констант скоростей в энтальпийно контролируемой области, либо величин энергий активации превращений.

Изокинетическая температура может находиться в области низких температур (рис.51г). В этом случае реакциям с бóльшими энергиями активации соответствуют и бóльшие величины констант скоростей реакций во всем интервале температур. Различия в реакционной способности определяются различиями в энтропиях активации. Для анализа активности в подобных превращениях целесообразно использовать величины энергий активации.

Рассмотренные на рис.51 тенденции изменения аррениусовских зависимостей являются частными вариантами более общего случая, который получил название кинетического компенсационного эффекта, или изокинетического соотношения. Сущность этого явления заключается в пропорциональном изменении энергий

(энтальпий) активации и предэкспоненциальных множителей (энтропий активации) химических превращений в пределах одной реакционной серии. Математически изокINETическое соотношение можно выразить уравнениями

$$E = a + R \cdot \beta \cdot \ln A ; \quad (2.39)$$

$$\Delta H^\ddagger = \alpha + \beta \cdot \Delta S^\ddagger , \quad (2.40)$$

где A и α – постоянные для данной реакционной серии; β - изокINETическая температура.

Уравнения (2.39) и (2.40) легко трансформируются в выражения

$$\Delta E = R \cdot \beta \cdot \Delta \ln A ; \quad (2.41)$$

$$\Delta \Delta H^\ddagger = \beta \cdot \Delta \Delta S^\ddagger . \quad (2.42)$$

Покажем, что выражение (2.42) действительно должно соблюдаться при пересечении аррениусовских прямых. Для этого воспользуемся представлениями теории активированного комплекса. Величина константы скорости реакции в соответствии с ее представлениями зависит от изменения свободной энергии активации:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} .$$

Если в пределах одной серии существует температура, равная β , при которой константы скорости отдельных реакций равны друг другу, то это явление возможно тогда, когда изменение свободной энергии активации одной реакции равно изменению свободной энергии активации другой реакции:

$$\Delta G_1^\ddagger = \Delta G_2^\ddagger . \quad (2.43)$$

Учитывая, что изменения в свободных энергиях Гиббса включают изменение в энтальпиях и энтропиях, можно получить:

$$\Delta H_1^\ddagger - \beta \cdot \Delta S_1^\ddagger = \Delta H_2^\ddagger - \beta \cdot \Delta S_2^\ddagger . \quad (2.44)$$

Введя обозначения

$$\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger = \Delta\Delta H^\ddagger,$$

$$\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger = \Delta\Delta S^\ddagger,$$

получаем:

$$\Delta\Delta H^\ddagger = \beta \cdot \Delta\Delta S^\ddagger. \quad (2.42)$$

Экспериментально изокINETическую температуру можно определить либо из реальных аррениусовских зависимостей из точки их пересечения, либо из зависимости энтальпий активации от энтропий активации, построенной для превращений одной реакционной серии (рис.52). Тангенс угла наклона прямой на рис.52 равен величине изокINETической температуры.

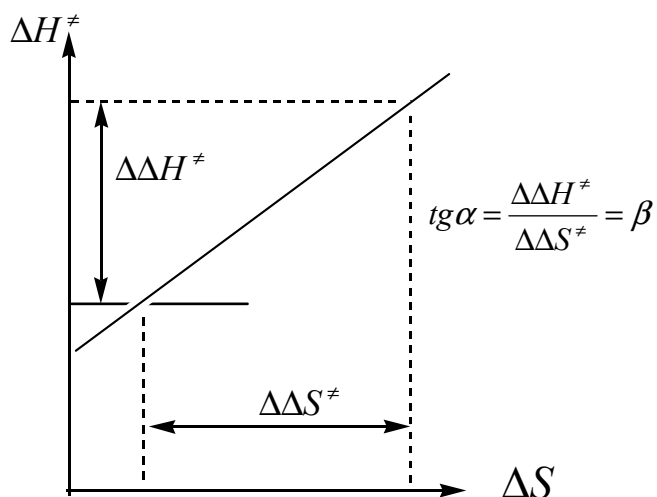


Рис.52. Схематическое изображение зависимости энтальпий активации от энтропий реакций (изокINETической зависимости)

Величина изокINETической температуры может быть найдена из зависимости энергий активации от логарифмов предэкспоненциальных множителей, определяемых из уравнения Аррениуса. Равенство констант скоростей двух реакций при изокINETической температуре означает, что выполняется соотношение

$$\ln A_1 - \frac{E_1}{R \cdot \beta} = \ln A_2 - \frac{E_2}{R \cdot \beta}.$$

Введя обозначения

$$\ln A_1 - \ln A_2 = \Delta \ln A,$$

$$E_1 - E_2 = \Delta E,$$

получаем

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta E}{\Delta \ln A} \quad (2.45)$$

Экспериментально изокинетическую температуру из аррениусовских параметров можно определить с помощью зависимости энергий активации от логарифмов предэкспоненциальных множителей (рис.53). Изокинетические соотношения наблюдаются в очень многих химических процессах. На рис.54 приведена зависимость энергий активации от логарифмов предэкспоненциальных множителей для реакций кислотного гидролиза этиловых эфиров замещенных бензойных кислот.

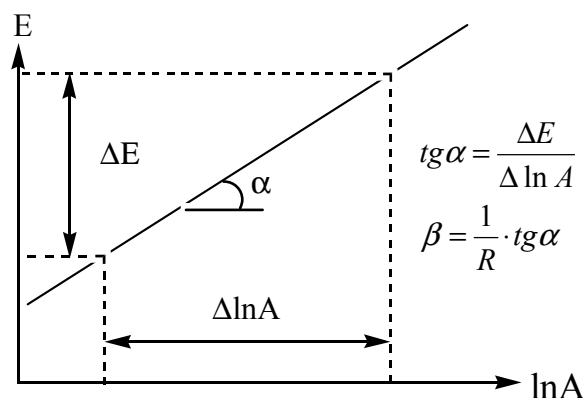
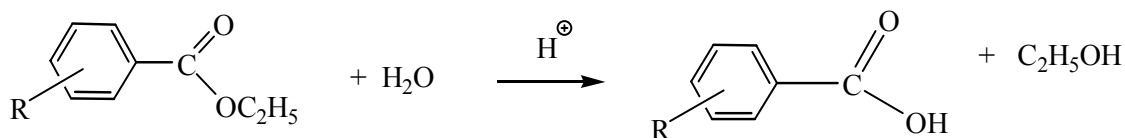


Рис.53. Определение изокинетической температуры из параметров уравнения Аррениуса



Характер изменения параметров уравнения Аррениуса на рис.54 таков, что при возрастании энергии активации (фактор, уменьшающий реакционную способность) увеличивается и предэкспоненциальный множитель (эффект, увеличивающий активность системы). Негативное влияние на константы скорости реакций изменений энергий активации в какой-то степени компенсируется позитивными изме-

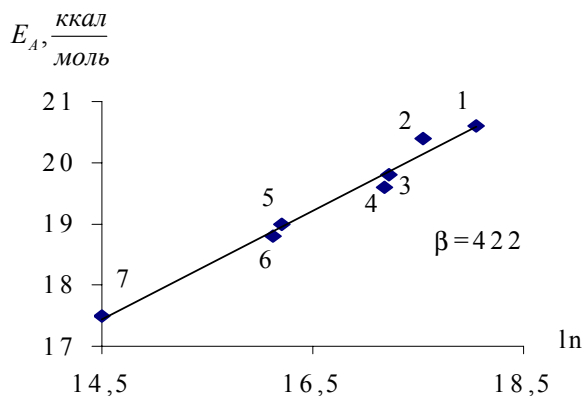
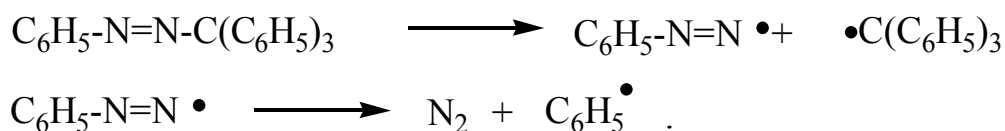


Рис.54. Изокинетическое соотношение в реакциях кислотного гидролиза этиловых эфиров замещенных бензойных кислот: номера точек соответствуют заместителям: n-CH₃O (1), n-HO (2), n-CH₃ (3), n-H (4), n-Cl (5), m-NO₂ (6), p-NO₂ (7)

нениями в предэкспоненте. На рис.55 приведено изокинетическое соотношение для реакции термического разложения трифенилметилазобензола в разных растворителях. Азосоединения часто используются как инициаторы радикальных процессов. Распад в данном случае протекает в соответствии со схемой



Скорость превращений лимитируется первой стадией.

Как видно из рис.55, и в данном случае с увеличением энтальпии активации возрастает энтропия активации.

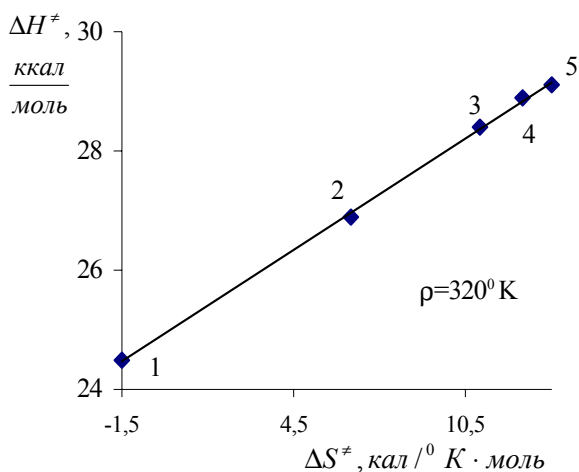


Рис.55. Изокинетическое соотношение в реакции термического распада трифенилметилазобензола в разных растворителях. Номера точек соответствуют растворителям: циклогексан (1), бензол (2), хлорбензол (3), анизол (4), бензонитрил (5)

В теоретическом отношении явление компенсационного эффекта представляет собой одну из сложнейших проблем физической органической химии. Предпринятые многочисленные попытки построения теоретических моделей этого явления до сих пор не позволяют указать на достоверные причины возникновения изокинетического соотношения.

При интерпретации реакционной способности в различных сериях зачастую важен сам факт существования компенсационной зависимости. Различные теоретические представления

предполагают анализ изменений потенциальной энергии. Этой ситуации соответствуют энтальпийно контролируемые константы скоростей реакций. Отсюда возникает необходимость того, что экспериментатор должен знать, в какой области температур находится изокинетическая температура.

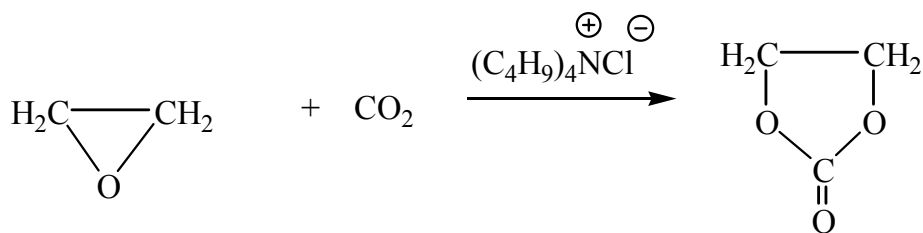
Другим важным следствием, которое следует из факта наличия компенсационной зависимости, является то, что величина реакционной константы не является строгим критерием полярности переходного состояния. Вполне может сложиться такая ситуация, когда в серии реакции будут протекать через сильнополярное переходное состояние. Если измерения констант скоростей проводятся вблизи изокинетической температуры, то эта серия будет характеризоваться малой величиной реакционной константы несмотря на то, что изменения энергий активации в ней серии могут быть существенными.

С другой стороны, если изокинетическая температура находится далеко от области экспериментального определения констант скоростей, то может оказаться, что и малые изменения в энергиях активации приведут к большим величинам реакционных констант.

С указанных позиций для интерпретации реакционной способности более приемлемыми являются энергии активации, так как различия между ними в пределах реакционной серии не зависят от изокинетической температуры.

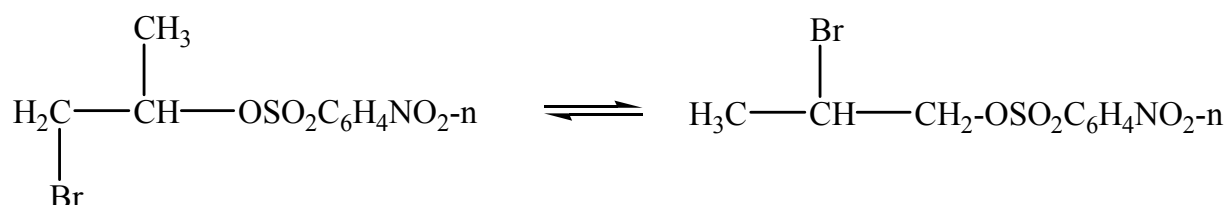
Вопросы для проверки знаний

1. Окись этилена в присутствии тетрабутиламмонийхлорида реагирует с углекислым газом с образованием этиленкарбоната:



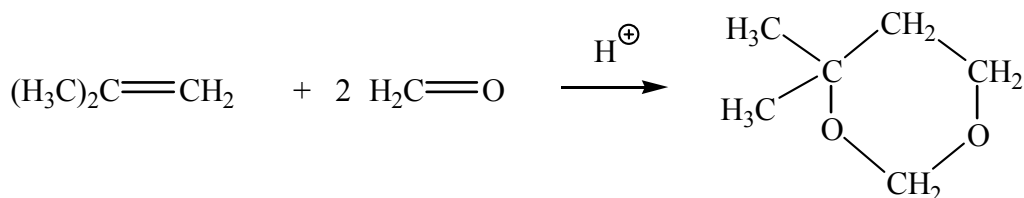
Рассмотрите путь образования этиленкарбоната в этом превращении.

2. Эфир 1-бромпропан-2-ола и п-нитробезолсульфо кислоты при нагревании до 100 °С частично превращается в эфир 2-бромпропан-1-ола (Гопнус Е.Д., Громова Е.М. и др. // Вестн. МГУ. Сер.2. 1990. Т.31. №2. С.189-191):



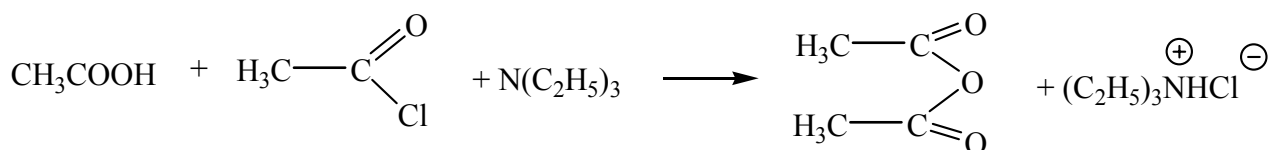
Каков механизм этого превращения? Какие факторы способствуют его протеканию?

3. Изобутилен в кислой среде вступает с формальдегидом в реакцию Принса, приводящую к образованию 5,5-диметилдиоксана-1,3:



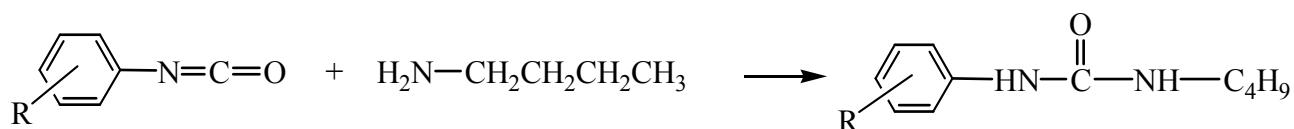
Какие элементарные стадии лежат на пути к образованию 5,5-диметилдиоксана-1,3? В чем заключается роль кислого катализатора в рассматриваемой реакции?

4. Уксусная кислота при взаимодействии с хлористым ацетилом в присутствии триэтиламина образует уксусный ангидрид:



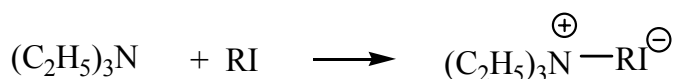
Рассмотрите механизм указанной реакции. Какова роль триэтиламина в данном превращении?

5. Взаимодействие арилизоцианатов с н-бутиламином в циклогексане при 25⁰С, приводящее к образованию замещенных мочежин (Daniel I., Barnikol F., Krisfian P.//Collect. Czechosl. Chem. Comm. 1991. Vol.56. N8. P.1662-1670):



описывается уравнением Гаммета с величиной реакционной константы $\rho=2,005$. На основании этих данных дайте версию механизма реакции.

6. Относительные скорости реакций триэтиламина с иодистыми алкилами в ацетоне при 100⁰С

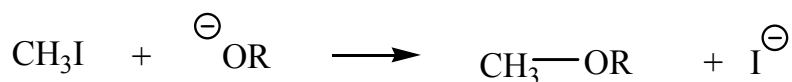


составляют:

R	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH
$k_{\text{отн.}}$	100	88	1,7

Какие эффекты способствуют уменьшению реакционной способности в указанном ряду?

7. Относительные скорости замещения галогена в йодистом метиле на кислородсодержащие нуклеофилы

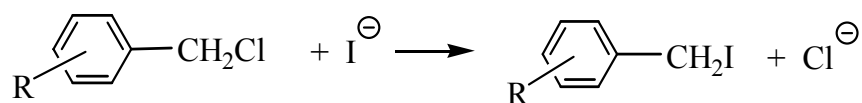


в спирте составляют:

RO [⊖]	O ₂ N-O [⊖]	H ₃ C-C(=O)O [⊖]	C ₆ H ₅ -O [⊖]	C ₂ H ₅ -O [⊖]
$k_{\text{отн.}}$	1	20	400	1000

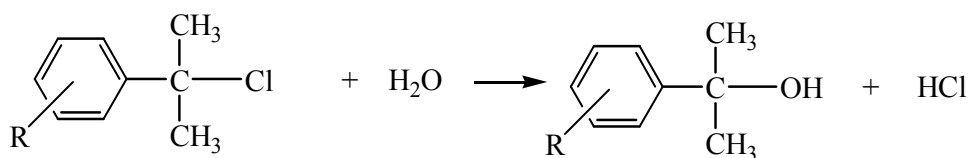
Чем обусловлено изменение активности нуклеофилов в указанном ряду?

8. Взаимодействие замещенных в ядре бензилхлоридов с йодид-ионами



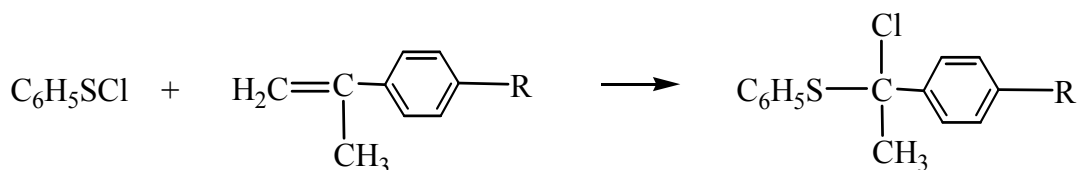
в ацетоне при 20⁰С протекает как реакция, имеющая общий второй порядок и частные порядки по реагентам, равные единице. Влияние заместителей на реакционную способность в этой серии описывается σ^- -константами. Величина реакционной константы равна +0,78.

Реакция же замещенных кумилхлоридов



с водой в ацетоне при 25⁰С имеет первый порядок по кумилхлоридам и нулевой – по воде. Влияние заместителей в этой серии описывается электрофильными константами σ^+ . Величина реакционной константы равна (-4,52). Объясните наблюдаемые различия в этих сходных реакционных сериях.

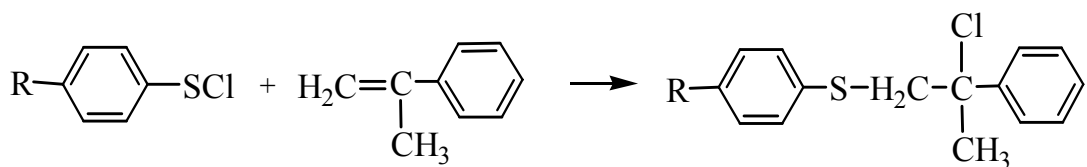
9. Присоединение фенилсульфенилхлорида к замещенным в ядре α -метилстиролам



в тетрахлорметане при 25⁰С характеризуется следующими константами скоростей второго порядка:

R	<i>n</i> -CH ₃ O	<i>n</i> -CH ₃	H	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -NO ₂
$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	1500	570	132	40,4	2,16

Исследование взаимодействия арилсульфенилхлоридов с α -метилстиролом

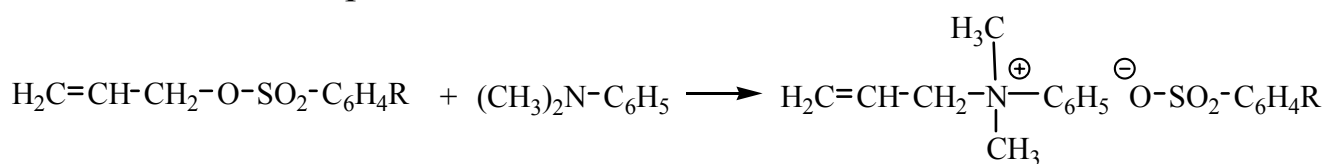


в тех же условиях привело к получению следующих констант скоростей:

R	<i>n</i> -CH ₃ O	H	<i>n</i> -Cl
$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	167	132	89,1

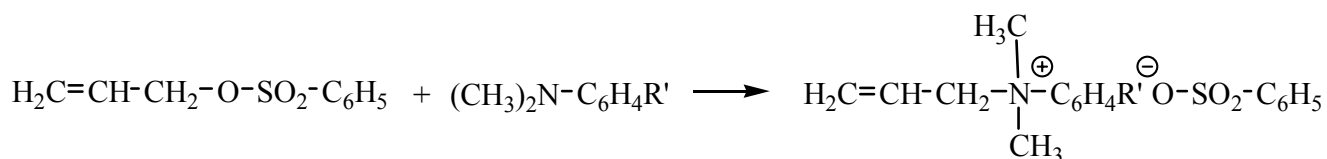
Постройте для приведенных реакционных серий Гамметовские зависимости. Рассчитайте величины реакционной константы. Какая структура переходного состояния соответствует наблюдаемому влиянию заместителей в реагентах?

10. Взаимодействие аллиловых эфиров арилсульфоновых кислот с замещенными в ядре N,N-диметиланилинами



в ацетонитриле при 45⁰С характеризуется следующими константами скоростей реакций второго порядка (Нуск К.О, Нау J.K, Kchoon L.I.//J.Chem. Soc. Perkin Trans 2. 1991. N.12. p.1981-1984):

R	<i>n</i> -CH ₃	H	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -NO ₂
$k_2 \cdot 10^{-3}$, л/(моль·с)	0,841	1,41	2,82	14,5



R'	<i>n</i> -CH ₃ O	<i>n</i> -CH ₃	H	<i>n</i> -Cl
$k_2 \cdot 10^{-3}$, л/(моль·с)	5,25	3,24	1,41	0,479

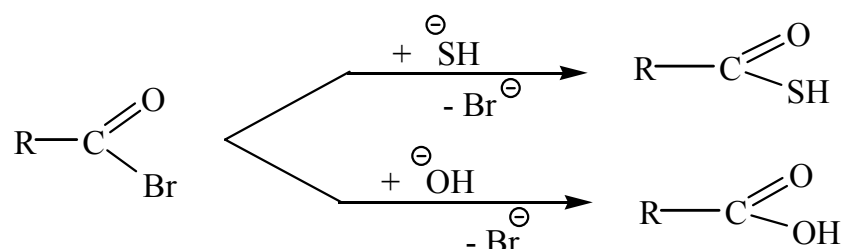
Постройте Гамметовские зависимости для приведенных реакционных серий. Рассчитайте величины реакционных констант. Из полученных данных сделайте заключение о механизме превращения.

3. ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ХОДЕ РЕАКЦИЙ КАК РЕЗУЛЬТАТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

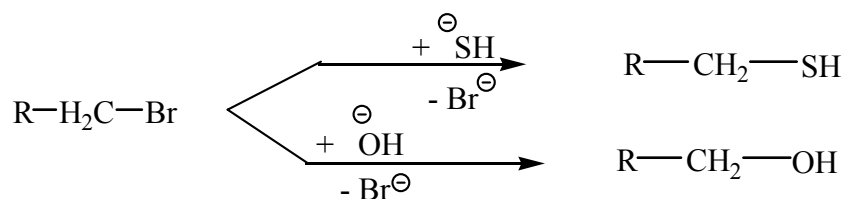
3.1. Недостаточность рассмотрения проблем реакционной способности с позиций кулоновских взаимодействий

Ход химических реакций включает в себя разрушение системы химических связей в реагентах и образование новых химических связей, приводящих к структурам продуктов взаимодействия. Рассмотренные выше кулоновские взаимодействия в явном виде не связаны с этими явлениями. Электростатические взаимодействия способны объяснить образование лишь ионных соединений. Поэтому с позиций кулоновских сил удастся интерпретировать далеко не все случаи направлений протекания химических процессов, изменения реакционной способности.

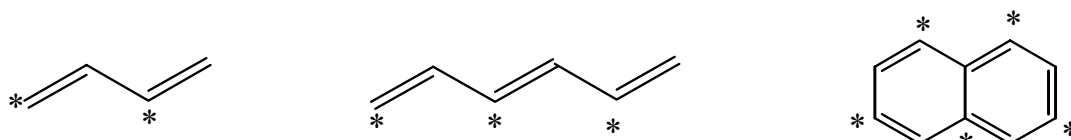
Например, в реакциях с бромангидридами карбоновых кислот гидросульфид-анион проявляет меньшую активность по сравнению с гидроксил-анионом:



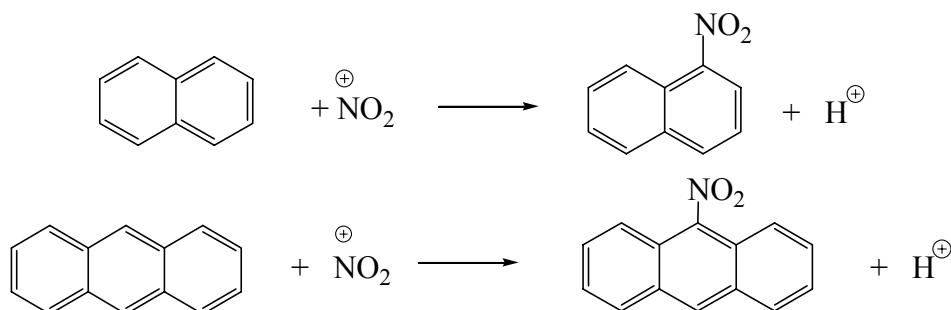
В реакциях же с бромистыми алкилами относительная активность указанных анионов уже становится обратной: в этих превращениях гидросульфид-анион является более реакционноспособным по сравнению с анионом гидроксила:



Примечательно поведение в химических реакциях альтернантных углеводородов. Альтернантными называют такие углеводороды, которые содержат π -сопряженную систему связей и атомы углерода которых могут быть помечены чередующимися метками таким образом, чтобы меченые атомы в качестве соседей имели только немеченые атомы, и наоборот. Примерами альтернантных углеводородов могут служить бутадиен-1,3, гексатриен-1,3,5, нафталин и т.д.:

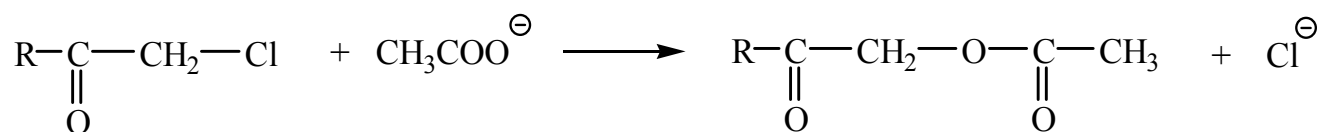


Особенностью альтернантных углеводородов является то, что все атомы углерода этих соединений имеют π -электронный заряд, равный минус 1. Учитывая то, что все атомы углерода этих соединений в зарядовом отношении равноценны, то, казалось бы, их реакции, например, с электрофильными реагентами должны протекать неизбирательно: с позиций кулоновских взаимодействий атака на любой атом углерода не имеет преимущества по сравнению с атакой на другой атом углерода. Однако это предположение не соответствует экспериментальным данным. Так, нафталин в реакциях нитрования образует преимущественно 1-нитронафталин, а антрацен – 9-нитроантрацен:



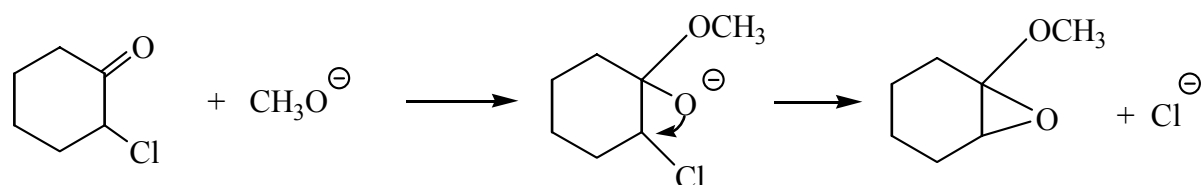
Из полученных данных следует, что атомы углерода в аценах неравноценны по своей химической активности, и это явление нельзя объяснить с позиций кулоновских взаимодействий.

α -Галогенкетоны содержат электронодефицитные атомы углерода. При их взаимодействии с солями уксусных кислот гладко протекает замещение атома галогена на ацетат-группу:

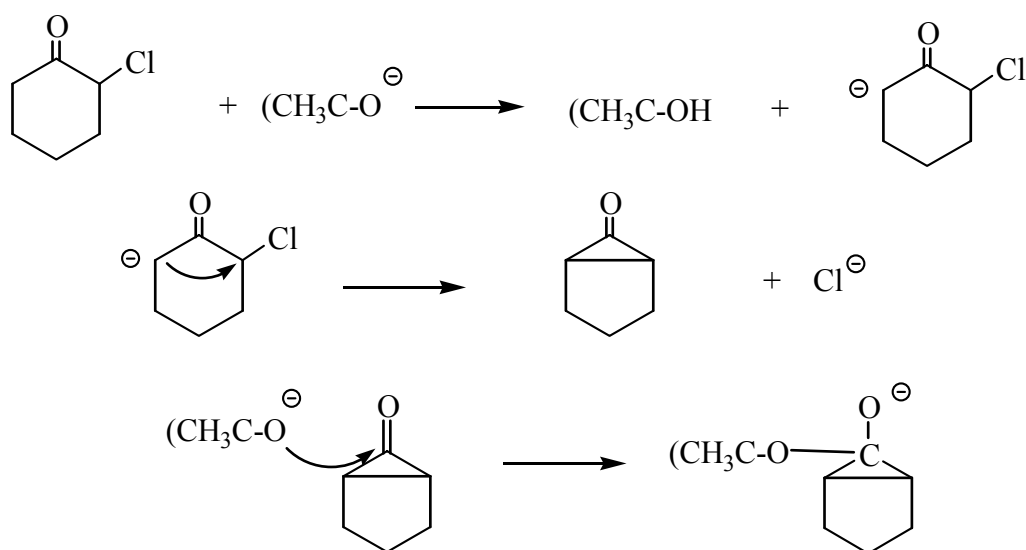


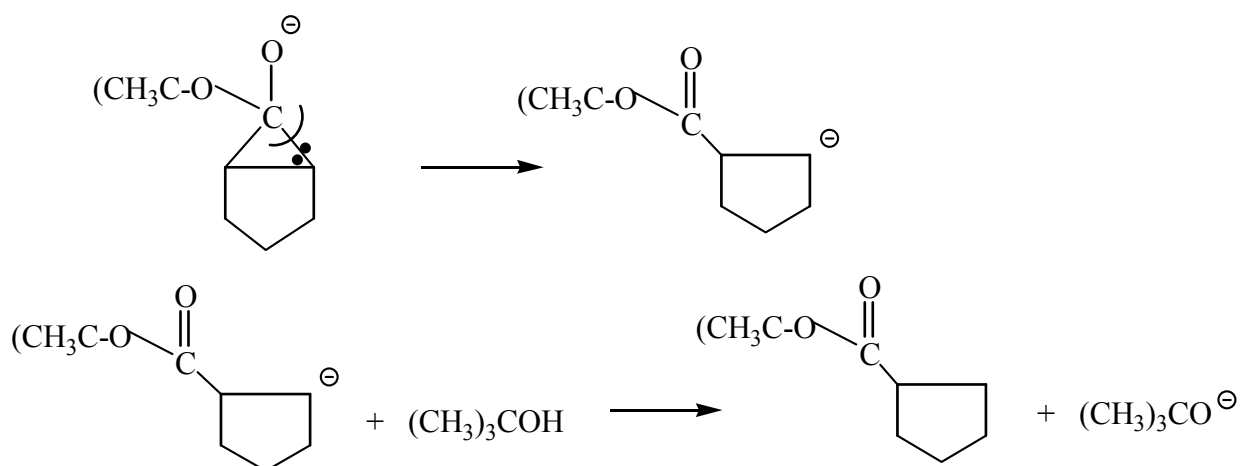
Это превращение, протекающее по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, получило название реакции Морленда.

При действии на α -галогенкетоны более сильного нуклеофила – метокси-аниона – происходит атака карбонильного атома углерода, и реакция завершается образованием эпоксиэфиров:



При взаимодействии же α -галогенкетонов с еще более нуклеофильным агентом – *трет*-бутилат-анионом – происходит отщепление протона и генерация промежуточного карбаниона, который инициирует ряд последующих превращений, заканчивающихся образованием сложных эфиров:





Превращения α -галогенкетонa под действием сильных оснований впервые были обнаружены известным российским химиком-органиком А.Е. Фаворским в 1895 году. Перегруппировка α -галогенкетонa в карбоновые кислоты и их производные получила название перегруппировки Фаворского.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о том, что изменение природы нуклеофила в реакциях с одним и тем же субстратом вызывает протекание превращений по совершенно различным направлениям. Если нуклеофилы воспринимать как частицы, различающиеся только величинами зарядов на своих реакционных центрах, то невозможно понять, почему для различных нуклеофилов характерны отличающиеся друг от друга направления превращений.

Во второй главе было показано, что кулоновские представления во многих случаях позволяют создать достаточно ясную картину протекания реакций. Однако оказывается, что этих представлений в ряде случаев недостаточно, и для более полного понимания проблем направлений взаимодействия, реакционной способности требуется привлечение дополнительных сведений. Этот путь включает учет энергетических явлений, сопровождающих процессы разрушения системы старых и

образования новых связей при продвижении взаимодействующей системы от реагентов к переходному состоянию.

Материал настоящей главы посвящен рассмотрению процессов образования новых связей при взаимодействии молекул.

3.2. Образование новых химических связей между реагирующими молекулами как результат взаимодействия молекулярных орбиталей

Квантовохимическое рассмотрение взаимодействия двух орбиталей показывает, что результатом данного взаимодействия является образование двух новых орбиталей. На рис.56 схематично показана энергетическая диаграмма формирования двух новых молекулярных орбиталей при взаимодействии двух вырожденных (равных по энергии) атомных орбиталей.

Рис.56 иллюстрирует взаимодействие двух частиц **A** и **B** с образованием молекулы **A-B**:

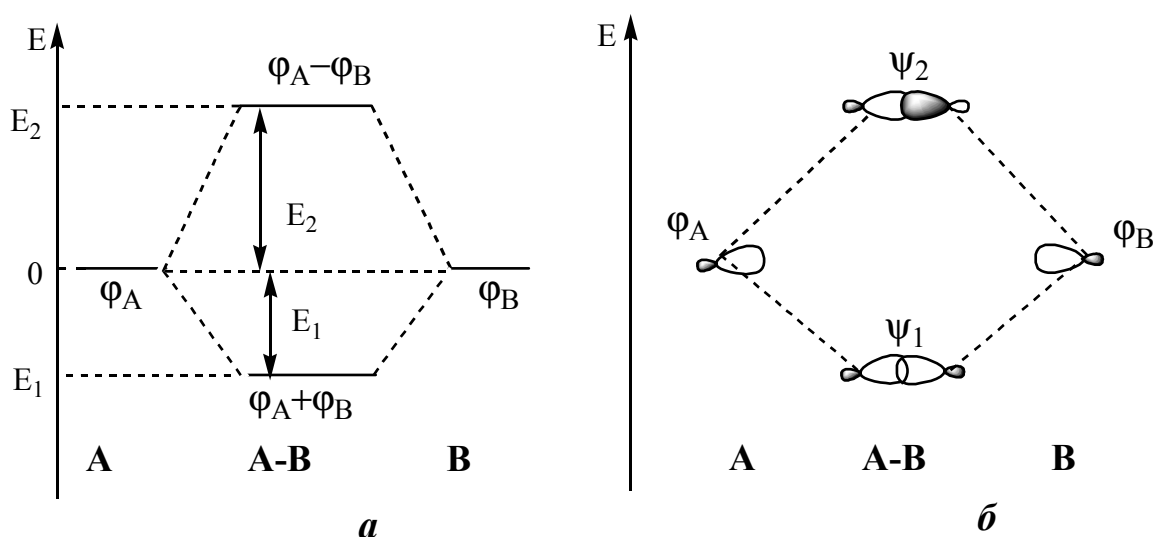
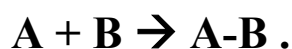


Рис.56. Энергетическая диаграмма (а) формирования новых молекулярных орбиталей из двух вырожденных атомных орбиталей и симметрия (б) возникающих молекулярных орбиталей

Реакционный центр частицы **A** представлен атомной орбиталью (АО) с волновой функцией ϕ_A , а реакционный центр частицы **B** – атомной орбиталью, описываемой волновой функцией ϕ_B . Энергетические уровни этих орбиталей условно приняты за ноль (рис.56).

При взаимодействии указанных двух АО возникают две новые молекулярные орбитали (МО). Одна из этих МО по энергии располагается ниже исходных АО, и волновая функция этой МО Ψ_1 может быть выражена как сумма волновых функций двух исходных АО:

$$\Psi_1 = \phi_A + \phi_B . \quad (3.1)$$

(Функция Ψ_1 приводится в ненормированном виде.) МО, описываемая функцией Ψ_1 , обладает энергией E_1 (рис.56а). Вторая МО, описываемая волновой функцией

$$\Psi_2 = \phi_A - \phi_B , \quad (3.2)$$

имеет энергию E_2 , и по энергии расположена выше, чем исходные АО (рис.56а).

Между абсолютными значениями энергий E_1 и E_2 наблюдается соотношение

$$E_2 > E_1 . \quad (3.3)$$

МО, описываемые волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , отличаются по своей симметрии (рис.56б). Нижележащая по энергии МО с волновой функцией Ψ_1 образована перекрыванием лепестков АО в одинаковой фазе (синфазное перекрывание). Такое перекрывание приводит к концентрированию электронной плотности в области между ядрами реагирующих центров. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к отрицательно заряженному пространству между ядрами. В ходе этого кулоновского взаимодействия выделяется энергия, что является одной из причин, обуславливающих понижение энергии системы в целом при перекрывании АО в одинаковой фазе.

Вышележащая по энергии МО с волновой функцией Ψ_2 образована за счет перекрывания АО в противоположной фазе (противофазное перекрывание). Такое перекрывание связано с уменьшением электронной плотности между ядрами. Положительно заряженные ядра атомов, связанных такой МО, испытывают повышенное кулоновское отталкивание. Поэтому энергия этой МО по своему уровню расположена выше энергетических уровней исходных АО.

МО, образование которых из АО связано с выигрышем в энергии, называются связывающими орбиталями (на рис.56б орбиталь Ψ_1).

Суммарный энергетический эффект при взаимодействии двух АО с образованием новых МО зависит от заселенности исходных АО (от количества электронов на этих АО). На рис.57 рассмотрены различные варианты взаимодействия АО.

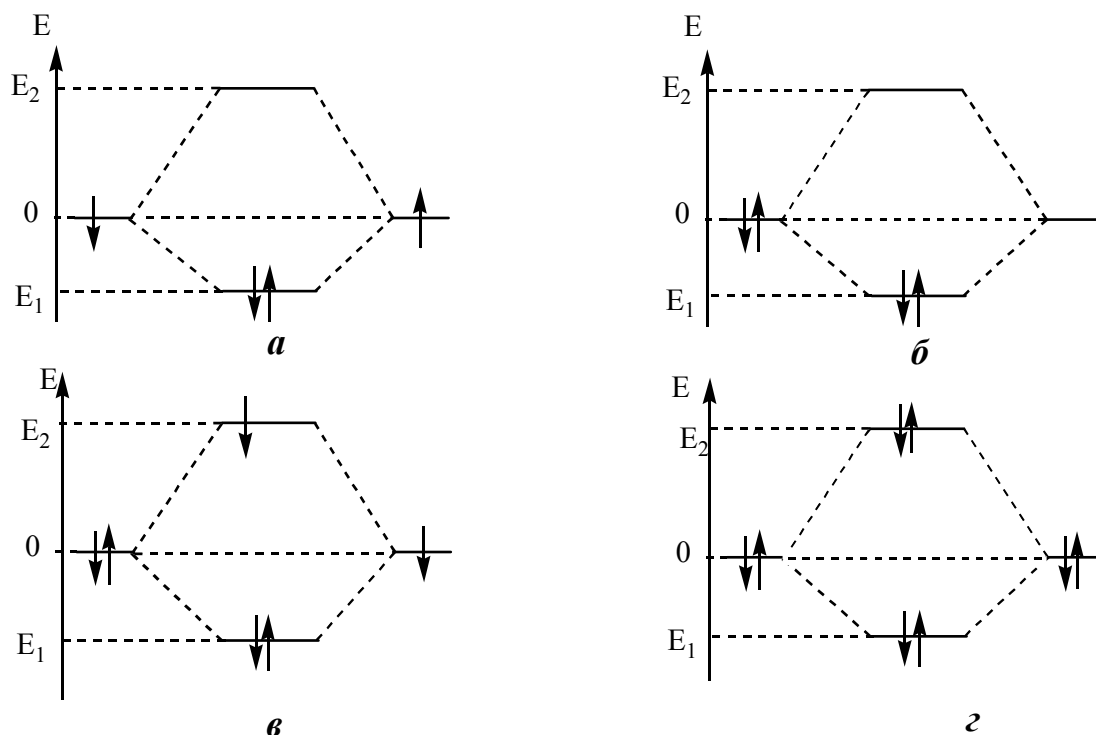


Рис.57. Различные варианты взаимодействия двух АО при образовании МО в зависимости от заселенности исходных АО

Рис.57а демонстрирует случай взаимодействия двух однократно занятых одинаковых АО. В ходе этого взаимодействия, как уже указывалось, образуются две МО – связывающая и разрыхляющая. Заселение электронами вновь образованных орбиталей начинается с наиболее низкой по энергии МО, при этом соблюдается принцип Паули (в данном случае на одной и той же МО не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел, их спины должны быть противоположны) и правило Хунда (при размещении электронов на вырожденных орбиталях они последовательно заселяются одиночными электронами с одинаковыми спинами и лишь затем вторыми электронами с противоположными спинами). В данном случае два электрона оказываются на связывающей МО, разрыхляющая орбиталь остается свободной (вакантной). Изменение энергии в ходе рассматриваемого процесса, если мы рассматриваем реакцию



составляет

$$E_{A-B}-(E_A+E_B)=2E_I , \quad (3.4)$$

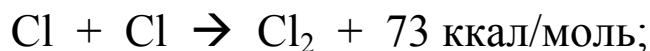
где E_{A-B} – электронная энергия молекулы **A-B**; E_A и E_B – электронные энергии реагентов **A** и **B**; E_I – энергия связывающей орбитали молекулы **A-B**.

Коэффициент 2 в выражении (3.4) появляется из-за того, что на связывающую МО с энергией E_I переходят с нулевого энергетического уровня 2 электрона, каждый из которых на связывающей МО имеет энергию E_I .

Выражение (3.4) представляет энергию связи в молекуле **A-B** между частицами **A** и **B**. Как видно из рис.57а, взаимодействие двух центров с неспаренными электронами энергетически выгодно, в ходе такого процесса идет выделение энергии.

Примерами рассматриваемого случая могут служить:

- взаимодействие двух одинаковых атомов друг с другом с образованием молекул



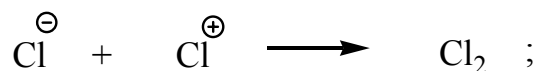
- рекомбинация одинаковых радикалов



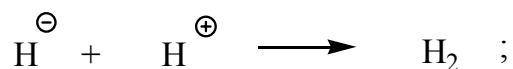
На рис. 57б изображено взаимодействие двукратно занятой АО со свободной АО. Энергетический эффект этого взаимодействия неотличим от случая, изображенного на рис.57а, и он может быть вычислен в соответствии с выражением (3.4). В этом случае один из реакционных центров выступает в качестве донора пары электронов, другой – в качестве акцептора. Когда в системе реализуется подобный тип взаимодействия, то говорят, что между реакционными центрами осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие.

К данному случаю близки реакции взаимодействия:

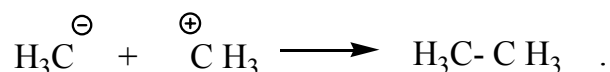
- анионов и катионов хлора:



- гидрид-иона и протона:



- алкильных анионов и катионов:



Следующий вариант (рис.57в) включает взаимодействие двукратно занятой АО с однократно занятой АО. В этом случае пара электронов располагается на нижележащей по энергии

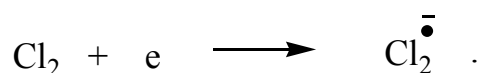
связывающей МО, а один электрон находится на вышележащей разрыхляющей МО. Изменение энергии в ходе рассматриваемого процесса будет определяться алгебраической суммой энергий электронов, находящихся на связывающей и разрыхляющей МО:

$$E_{A-B}-(E_A-E_B)=2E_1 + E_2 \quad (3.5)$$

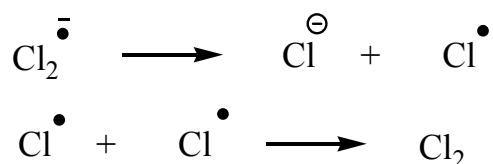
Величины энергий E_1 и E_2 различны по знаку (рис.57б): E_1 - отрицательная величина; E_2 - положительная. Поэтому выигрыш в энергии при таком взаимодействии меньше, чем в случаях, изображенных на рис.57а и 57б. В зависимости от соотношений энергий E_1 и E_2 могут образовываться системы разной устойчивости. К подобному типу систем должны бы приводить реакции анионов с атомами, например:



Продукт реакции в этом случае представляет анион-радикал (система несет и отрицательный заряд, и в то же время имеет неспаренный электрон). Однако подобного типа анион-радикалы обычно получают косвенными методами, например электрохимическим восстановлением:



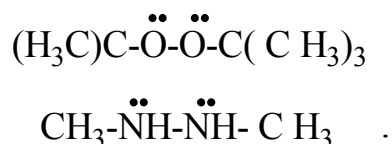
Анион-радикалы, как правило, неустойчивы и распадаются:



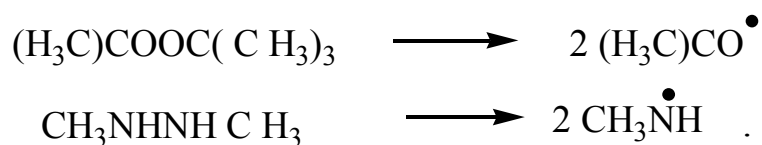
Суммарно такой процесс является энергетически выгодным.

Последний случай (рис.57г) демонстрирует взаимодействие двух двукратно занятых АО. В энергетическом отношении в данном случае происходит повышение энергии системы, поэтому подобный тип взаимодействия является неблагоприятным для

протекания реакций. Но упомянутый вариант взаимодействия является в ряде случаев важным для понимания особенностей внутримолекулярных взаимодействий. Подобного типа взаимодействие осуществляется в перекисях, производных гидразина, например:



В этих системах на двух соседних атомах располагаются неподеленные пары электронов, и они вынуждены взаимодействовать в соответствии со схемой, изображенной на рис.57г. Такого типа взаимодействия, с одной стороны, резко увеличивают электронодонорные свойства соединений, с другой - обуславливают легкость их распада на радикалы:



Данное обстоятельство уже давно нашло практическое применение в химии: подобного типа соединения используются как инициаторы радикальных процессов.

Взаимодействие неподеленных пар электронов на двух рядом расположенных гетероатомах получило название α -эффекта. Дестабилизирующее влияние α -эффекта можно оценить из следующих соображений. Выше отмечалось, что рекомбинация метильных радикалов сопровождается тепловым эффектом равным 83 ккал/моль, а рекомбинация этоксильных радикалов – тепловым эффектом в 32 ккал/моль. В обоих случаях новые связи образуются за счет перекрывания sp^3 -гибридных АО, что должно было бы обеспечить равные энтальпии реакции. Различие в прочности

связей О-О и С-С в 51 ккал/моль можно отнести к дестабилизирующему влиянию α -эффекта.

Рассмотренные схемы взаимодействия вырожденных орбиталей позволяют уяснить основные явления, происходящие в ходе перекрывания АО. Однако в практическом отношении гораздо большее значение имеет взаимодействие невырожденных (разных по энергиям) орбиталей. На рис.58 в качестве примера приведена энергетическая диаграмма образования π -связи в карбонильной группе.

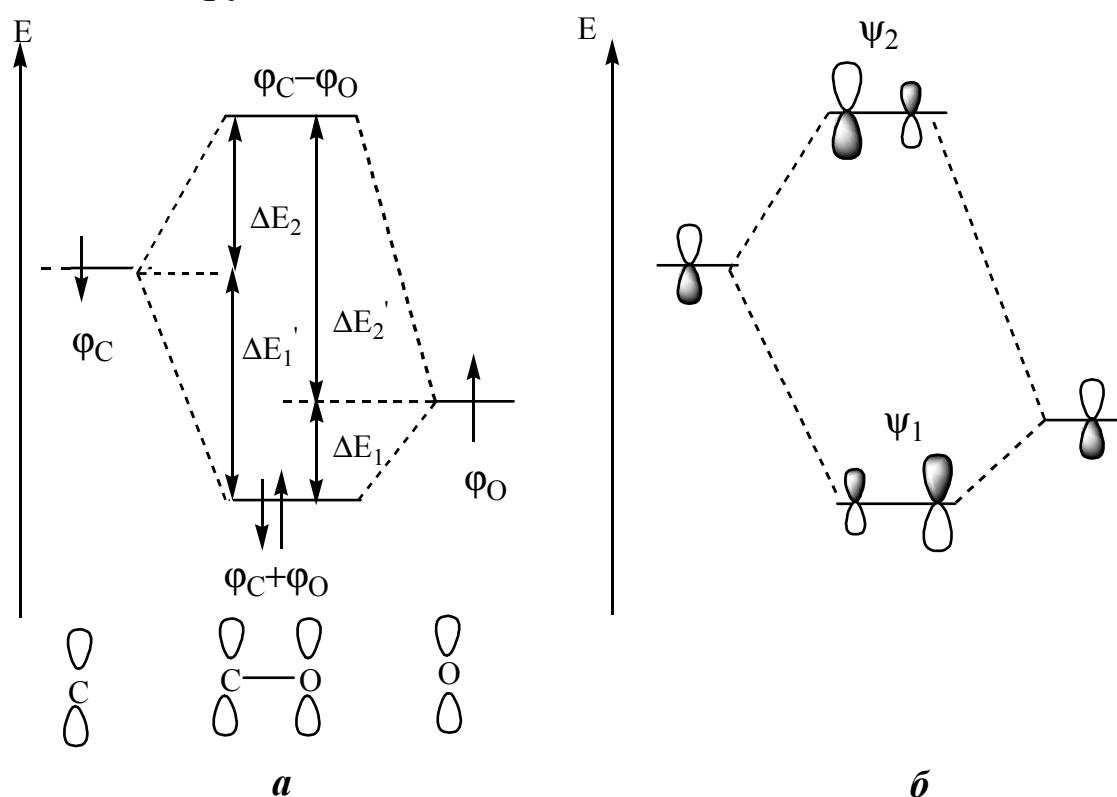


Рис.58. Энергетическая диаграмма формирования новых молекулярных орбиталей при образовании π -связи С=О-группы (а) и симметрия образующихся молекулярных орбиталей (б)

Атом кислорода является более электроотрицательным по сравнению с атомом углерода. Поэтому неспаренный электрон на АО кислорода испытывает повышенное кулоновское притяжение, что обуславливает его пониженную энергию по сравнению с электроном на АО атома углерода.

При взаимодействии двух p -электронов вновь образуются две МО, описываемые волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 . Нижележащая МО образована за счет синфазного перекрывания АО, а вышележащая МО – за счет противофазного перекрывания АО (рис.58).

Нижележащая МО, описываемая функцией Ψ_1 , по энергии более близка к АО φ_O (символом О обозначена АО, локализованная на атоме кислорода, а символом С – АО локализованная на атоме углерода). Поэтому она по форме ближе к АО, описываемой волновой функцией φ_O (рис.58б). Функция Ψ_1 является линейной комбинацией функций φ_O и φ_C :

$$\Psi_1 = c_1 \varphi_C + c_2 \varphi_O . \quad (3.6)$$

Причем

$$c_2 > c_1 \quad (3.7)$$

Вышележащая МО, описываемая волновой функцией Ψ_2 , по энергии ближе к АО с волновой функцией φ_C . Поэтому она по форме ближе к АО с функцией φ_C . Функция Ψ_2 также является линейной комбинацией волновых функций φ_O и φ_C :

$$\Psi_2 = c_1^1 \varphi_C - c_2^1 \varphi_O , \quad (3.8)$$

причем абсолютное значение коэффициента c_1^1 больше абсолютного значения c_2^1 :

$$|c_1^1| > |c_2^1| . \quad (3.9)$$

При образовании МО с функцией Ψ_1 электрон на АО с волновой функцией φ_C уменьшает свою энергию на величину ΔE_1^1 , а электрон на АО с волновой функцией φ_O – на величину ΔE_1 .

Общее изменение энергии при образовании π -связи в $C=O$ -группе будет равняться сумме указанных величин.

При взаимодействии невырожденных орбиталей могут реализоваться все случаи, которые были рассмотрены при анализе схем, представленных на рис.57. Качественно взаимодействия вырожденных и невырожденных орбиталей отличаются лишь относительным расположением по энергии исходных взаимодействующих орбиталей.

Рассмотренные случаи касались процессов образования химических связей при взаимодействии электронов, находящихся на АО. Однако все эти рассуждения остаются справедливыми и при взаимодействии МО. При этом в органической химии особо важно взаимодействие невырожденных двукратно занятых и свободных МО с образованием новых МО (рис.59).

В этом случае одно из соединений выступает в качестве донора пары электронов (соединение **В** на рис.59), другое – в качестве акцептора (соединение **А** на рис.59). Образование новой химической связи между соединениями **А** и **В** в данном случае является результатом межмолекулярного донорно-акцепторного орбитального взаимодействия. Точно такое же взаимодействие осуществляется при взаимодействии кислот и оснований Льюиса.

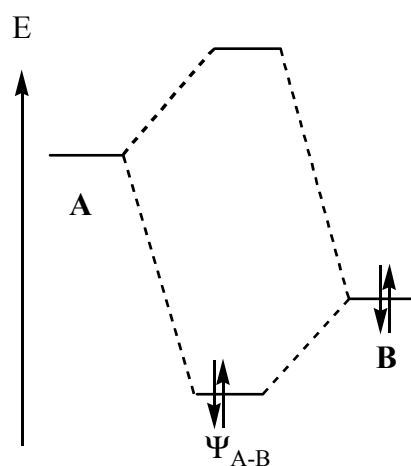
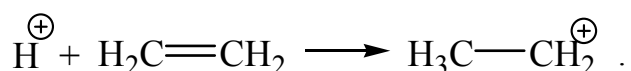


Рис.59. Формирование новой МО соединения **А-В** с волновой функцией Ψ_{A-B} при взаимодействии МО соединений **А** и **В**

Энергетические диаграммы на рисунках 57-59 характеризуют энергии лишь исходных и конечных продуктов взаимодействия. Они показывают, что образование новых химических связей между реагирующими молекулами является результатом взаимодействия орбиталей (АО или МО). При этом остается открытым вопрос о том, что происходит со взаимодействующими орбиталями в переходном состоянии. Это явление требует специального рассмотрения.

3.3. Динамика трансформации орбиталей в ходе химических реакций

Для понимания характера изменений МО в ходе химических реакций рассмотрим реакцию электрофильного присоединения протона по двойной связи этилена:



В ходе этой реакции возникает новая С-Н-связь, и на атоме углерода этиленовой системы возникает вакантная *p*-орбиталь. Целью нашего рассмотрения будет являться понимание того, как в ходе реакции образуется новая С-Н-связь и как формируется на атоме углерода вакантная *p*-орбиталь. В процессе наших рассуждений мы будем исходить из следующих положений:

- образование новых химических связей связано с формированием новых МО, которые образуются при взаимодействии МО реагентов;

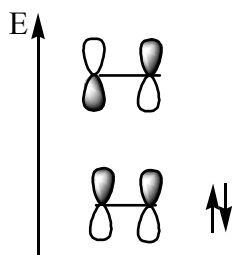
- при взаимодействии двух МО образуются две новые МО, т.е. общее количество МО в ходе реакции не изменяется;

- для формирования С-Н-связи (а соответственно и новой МО) необходима пара электронов;

- при протекании процесса этиленовая π -связь полностью разрушается.

Таким образом, наше рассмотрение динамики трансформации орбиталей при присоединении протона к этилену должно учитывать все приведенные выше положения.

Проанализируем электронную структуру реагентов. В молекуле этилена реакционноспособной является π -связь. Симметрия орбиталей π -связи этилена имеет следующий вид:



Два электрона π -связи находятся на нижележащей по энергии МО, образованной за счет синфазного перекрывания двух p -орбиталей атомов углерода. Этой связывающей орбитали соответствует свободная МО, образованная за счет противофазного перекрывания p -орбиталей.

Протон имеет свободную $1s$ -АО. Других орбиталей эта частица не имеет.

При сближении молекулы этилена и протона занятая π -МО и свободная $1s$ -АО начинают перекрываться. На рис.60 поэлементно показаны трансформации орбиталей в ходе взаимодействия.

Ход реакции предполагает локализацию пары электронов этиленовой связи на атакуемом протоном атоме углерода, причем этот атом углерода должен перейти из sp^2 -гибридного состояния в sp^3 -гибридное состояние. Эти процессы требуют энергетических затрат. Локализация электронов на одном из атомов углерода этиленовой системы связана со сближением энергетических уровней занятой и свободной π -МО. Из этих орбиталей в ходе

реакции образуются две новые АО: заселенная двумя электронами sp^3 -гибридная орбиталь и свободная p -орбиталь (рис.60в).

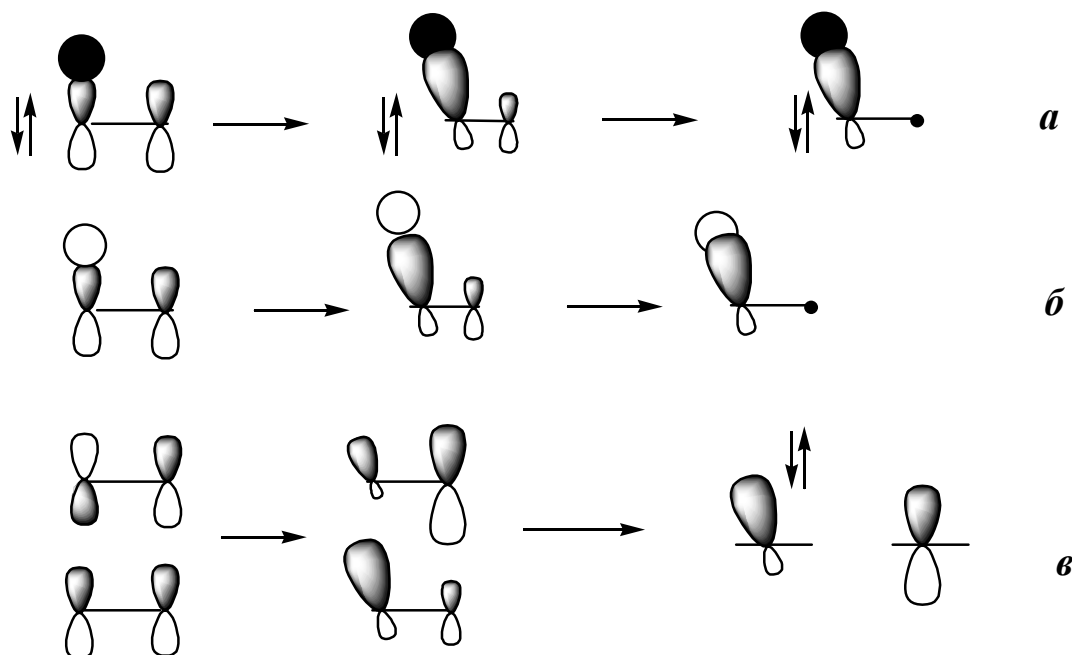


Рис. 60. Трансформация орбиталей в ходе взаимодействия этилена с протоном: *а* - формирование связывающей орбитали С-Н-связи; *б* - образование разрыхляющей орбитали С-Н-связи; *в* - изменение ВЗМО и НСМО молекулы этилена (в ходе реакции направления *а-в* реализуются одновременно)

За счет синфазного перекрывания $1s$ -орбитали протона и занятой π -орбитали этилена формируется связывающая орбиталь С-Н-связи (рис.60а). Противофазное перекрывание приводит к образованию разрыхляющей орбитали С-Н-связи (рис.60б). В ходе сближения реагентов область перекрывания взаимодействующих орбиталей возрастает. В соответствии с этим увеличивается энергетический выигрыш за счет образования новой связи.

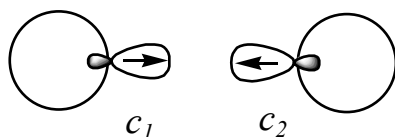
Таким образом, путь реакции включает непрерывное изменение взаимодействующих орбиталей. Этот процесс начинается при продвижении реакционной системы от реагентов к переходному состоянию и полностью завершается тогда, когда система примет структуру продукта.

Рассмотренный случай был простейшим. Реально гораздо чаще встречаются многоэлектронные системы. В соответствии с этим увеличивается количество взаимодействующих орбиталей. Как оказалось, при интерпретации реакционной способности многоэлектронных систем зачастую можно обойтись учетом эффектов взаимодействия высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) с низшими свободными молекулярными орбиталями (НСМО). Эти орбитали получили название граничных, или фронтальных. Соответственно метод, основанный на рассмотрении эффектов взаимодействия ВЗМО и НСМО реагентов, получил название метода граничных орбиталей, или метода фронтальных орбиталей.

3.4. Метод граничных орбиталей

Перекрытие орбиталей реагирующих центров в ходе химической реакции приводит к возникновению химических связей, что сопровождается выигрышем в энергии.

Если взаимодействуют вырожденные орбитали (причем одна из них двукратно занята либо каждая из орбиталей заселена одним электроном), то величина выделившейся энергии, называемой энергией стабилизации, может быть вычислена методом возмущений следующим образом:



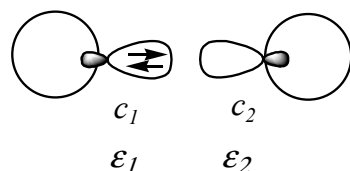
$$\Delta E = 2 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot \gamma, \quad (3.10)$$

где c_1 и c_2 – коэффициенты АО во взаимодействующих МО; γ – резонансный интеграл, имеющий размерность энергии.

Резонансный интеграл пропорционален перекрытию взаимодействующих орбиталей, и с уменьшением расстояния

между реагирующими центрами он возрастает. С точки зрения выражения (3.10) эффективность взаимодействия вырожденных орбиталей зависит от того, насколько велики коэффициенты c_1 и c_2 (т.е. от того, насколько локализованы электроны на этих центрах) и расстояния между взаимодействующими центрами. Коэффициент 2 свидетельствует о том, что вновь образующаяся орбиталь заселена двумя электронами.

Если же взаимодействуют невырожденные орбитали, то величина энергии стабилизации рассчитывается методом возмущений в соответствии с формулой



$$\Delta E = 2 \cdot \frac{(c_1 \cdot c_2 \cdot \gamma)^2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad (3.11)$$

где c_1 и c_2 – коэффициенты АО во взаимодействующих МО; γ – резонансный интеграл; ϵ_1 и ϵ_2 – энергии взаимодействующих орбиталей.

Выражение (3.11) является более сложным, чем уравнение (3.10). При взаимодействии невырожденных орбиталей величина энергии стабилизации зависит от различия в энергиях взаимодействующих орбиталей: чем меньше это различие, тем больше энергия стабилизации и тем выше можно ожидать активности системы.

Если в ходе химического превращения происходит взаимодействие занятой орбитали одного реагента со свободной орбиталью второго реагента, то при ограничении рассмотрения только между ВЗМО одного реагента и НСМО другого реагента

уравнение (3.11) преобразуется в вид

$$\Delta E = 2 \cdot \frac{(c_1 \cdot c_2 \cdot \gamma)^2}{E_{ВЗМО} - E_{НСМО}} \quad (3.12)$$

В квантовой химии существует теорема Купманса, в соответствии с которой энергия ВЗМО молекулы равна первому потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком, а энергия НСМО – первому сродству к электрону, также взятому с обратным знаком.

Потенциалом ионизации I молекулы (атома, иона) называют ту энергию, которую надо затратить для отрыва электрона от соединения. Электроны можно отрывать от различных по энергиям орбиталей. В соответствии с этим различают первый потенциал ионизации (соответствует ВЗМО), второй потенциал ионизации (соответствует второй после ВЗМО орбитали) и т.д. Сродством к электрону называют энергию E_A , которая выделяется при присоединении электрона к молекуле. Электрон может присоединиться к НСМО (первое сродство к электрону), к более высоколежащим по энергии орбиталям (в этом случае говорят о втором, третьем и т.д. сродстве к электрону). С учетом вышеизложенного выражение (3.12) приобретает вид

$$\Delta E = -2 \cdot \frac{(c_1 \cdot c_2 \cdot \gamma)^2}{I - E_A} \quad (3.13)$$

Может сложиться такая ситуация, что в ходе реакции взаимодействующих центров будет несколько. В этом случае необходимо учитывать взаимодействие всех реагирующих центров и выражение (3.13) будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta E = -2 \cdot \frac{\sum (c_i \cdot c_j \cdot \gamma)^2}{I - E_A} \quad (3.14)$$

Приведенные выше формулы выведены на основе использования метода возмущений. Сущность метода возмущений заключается в том, что функция, описывающая взаимодействующую систему, мало отличается от функции, описывающей невзаимодействующие соединения. Применительно к химическим реакциям последнее обстоятельство может быть реализовано только на начальных стадиях реакции, когда взаимодействующая система не соответствует по своей структуре переходному состоянию (действительно, формулы (3.12) – (3.14) не учитывают изменение коэффициентов атомных орбиталей, их энергий, хотя ранее отмечалось, что ход реакций предполагает изменение этих параметров). Использование метода энергий стабилизации в рамках рассмотренного подхода при интерпретации реакционной способности предполагает соблюдение правила непересечения поверхностей потенциальной энергии, т.е. те различия в энергиях стабилизации, которые наблюдаются в реакционной серии на начальных стадиях взаимодействия, сохраняются пропорциональными на всем протяжении реакции (рис.61).

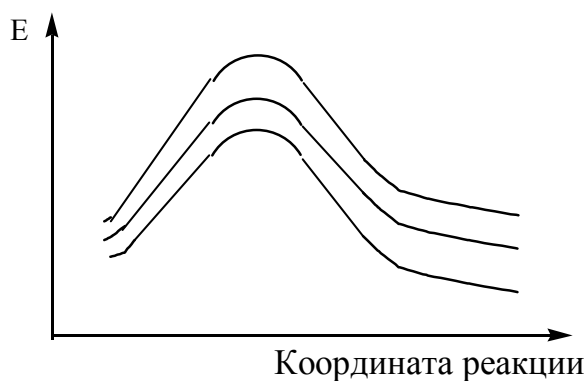


Рис.61. Иллюстрация правила непересечения поверхностей потенциальной энергии в реакционной серии

При практическом использовании выражений (3.13) и (3.14) для описания химических реакций выяснилось, что региоспецифичность превращений (выбор места атаки при наличии нескольких положений) существенно зависит от произведения коэффициентов взаимодействующих АО, а величина реакционной способности в первую очередь зависит от различия в энер-

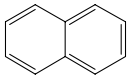
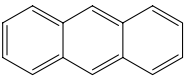
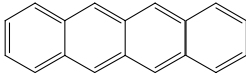
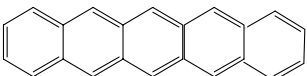
гиях взаимодействующих орбиталей (знаменателя в выражениях (3.13) и (3.14)). Последнее обстоятельство превращает потенциалы ионизации и сродство к электрону в важные параметры, определяющие реакционную способность соединений.

Метод граничных орбиталей был разработан в основном усилиями японского химика К.Фукуи. Цикл его работ был удостоен Нобелевской премии в 1981 году.

3.5. Влияние структурных факторов на потенциалы ионизации и сродство к электрону молекул

Как уже отмечалось, потенциалы ионизации и сродство к электрону в рамках метода граничных орбиталей являются важными характеристиками, определяющими реакционную способность. Поэтому необходим анализ изменения этих параметров в зависимости от структуры соединений.

Увеличение цепи сопряжения органических соединений приводит к сближению энергетических уровней ВЗМО и НСМО. Наглядно это видно из данных по потенциалам ионизации и сродства к электрону аценовых соединений:

E_A , эВ	-1,1	0,15	0,57	0,88	1,2
					
I , эВ	9,24	8,12	7,33	7,01	6,64

(Энергии орбиталей обычно приводят в электроновольтах (эВ), $1\text{эВ}=23,06\text{ ккал/моль.}$)

Аналогичная ситуация наблюдается и в линейных полиенах:

E_A , эВ	-1,81	-1,05	-0,50
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
I , эВ	10,5	9,06	8,26

Таким образом, с увеличением цепи сопряжения реакционная способность соединений должна возрастать и относительно электронодонорных агентов, и относительно электроноакцепторных.

Введение электроноакцепторных заместителей в структуру соединения приводит к увеличению потенциалов ионизации (понижению электронодонорных свойств) и возрастанию сродства к электрону (увеличению электроноакцепторных свойств). Далее это показано на примере цианоэтиленов (табл.14).

Таблица 14

Потенциалы ионизации I и сродство к электрону E_A
цианоэтиленов

Название соединения	Формула	I , эВ	E_A , эВ
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10,5	-1,81
Акрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	10,92	0,02
<i>Транс</i> -1,2-дицианоэтилен	$\text{NCCH}=\text{CHCN}$	11,15	0,78
<i>Цис</i> -1,2-дицианоэтилен	$\text{NCCH}=\text{CHCN}$	11,15	0,78
1,1-Дицианоэтилен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$	11,38	1,54
Трицианоэтилен	$\text{NCCH}=\text{C}(\text{CN})_2$	11,55	2,10
Тетрацианоэтилен	$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	11,79	2,88

Как видно из табл.14, введение электроноакцепторных групп в структуру непредельного соединения в большей степени влияет на сродство к электрону и в меньшей степени – на потенциалы ионизации. Введение электронодонорных заместителей в молекулы органических соединений уменьшает как потенциалы ионизации, так и сродство к электрону.

Рассмотрим изменение электронодонорных свойств в производных этилена при последовательной замене атомов водорода на

метильные группы:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
10,5	9,73	9,13	9,13	9,23	8,89	8,53

I, эВ

Эти результаты свидетельствуют о проявлении отчетливой тенденции к возрастанию электронодонорных свойств соединений с увеличением количества метильных групп.

В ряду замещенных в ядре ароматических соединений потенциалы ионизации обычно изменяются пропорционально σ^+ -константам заместителей, а сродство к электрону пропорционально σ^- -константам. На рис.62 приведены корреляции потенциалов ионизации ряда ароматических соединений и электрофильных констант заместителей.

Как видно из рис.62, потенциалы ионизации во всех группах соединений уменьшаются с увеличением электронодонорных свойств заместителей. Сопоставление замещенных бензолов и α -метилстиролов показывает, что α -метил-стиролы в целом являются более электронодонорными соединениями, чем замещенные бензолы. При переходе от замещенных бензолов к α -метилстиролам увеличивается цепь сопряжения, эти молекулы содержат электронодонорный заместитель – метильную группу. Указанные явления и

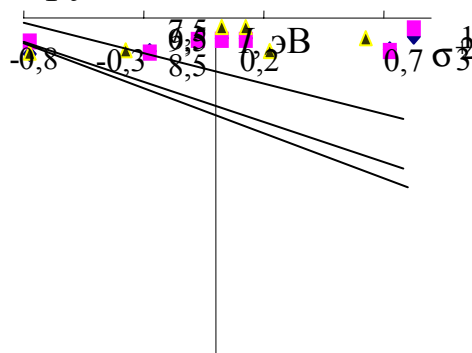


Рис.62. Зависимость потенциалов ионизации замещенных в ядре бензильных радикалов $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (1), α -метилстиролов $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (2), замещенных бензолов $\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_5$ (3) от электрофильных констант заместителей σ^+

обуславливают повышенную электронодонорность α -метилстиролов по сравнению с замещенными бензолами. Наивысшими донорными свойствами в ряду рассматриваемых соединений обладают замещенные бензильные радикалы. В связи с этим необходимо отметить, что радикалы всегда являются более электронодонорными соединениями, чем их валентно-насыщенные аналоги (табл. 15).

Таблица 15

Потенциалы ионизации I радикалов и валентно-насыщенных аналогов

Радикал	I , эВ	Валентно-насыщенный аналог	I , эВ
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	9,95	CH_4	12,98
$\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8,78	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	11,65
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\text{-CH}_3$	8,10 7,55	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	11,07
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7,71	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	9,13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7,35	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	8,82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\text{-C}_6\text{H}_5$	7,30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	8,55
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}\cdot$	9,11	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	10,47
$\text{CH}_3\text{-S}\cdot$	7,70	$\text{CH}_3\text{-SH}$	9,44

Анионные соединения часто генерируются в качестве промежуточных продуктов в различных превращениях. Эти соединения обладают очень малыми потенциалами ионизации (табл.16). Катионные соединения, в свою очередь, обладают очень высоким сродством к электрону (табл. 17).

Высокие электронодонорные свойства органических анионов и высокие электроноакцепторные свойства органических катионов обуславливают их интенсивные межмолекулярные донорно-акцепторные орбитальные взаимодействия в превращениях с электронейтральными реагентами. Это определяет большую скорость протекания соответствующих взаимодействий. Указанное

явление нашло, в частности, практическое применение в процессах анионной и катионной полимеризации непредельных соединений.

Таблица 16

Потенциалы ионизации I ряда анионов

Соединение	I , эВ	Соединение	I , эВ
$\text{H}^{\ominus}$	0,76	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^{\ominus}$	1,70
$\text{CH}_3^{\ominus}$	0,51	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^{\ominus}$	1,79
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^{\ominus}$	0,36	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\ominus}$	1,91
$\text{HO}^{\ominus}$	1,83	$\text{H}_3\text{Si}^{\ominus}$	1,79
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\ominus}$	1,73		

Таблица 17

Сродство к электрону E_A ряда катионов

Соединение	E_A , эВ	Соединение	E_A , эВ
$\text{H}^{\oplus}$	13,54	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus}$	7,42
$\text{H}_3\text{C}^{\oplus}$	9,95	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\oplus}$	7,71
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{\oplus}$	8,78	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\oplus}$	7,35
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^{\oplus}$	8,10	$\text{HOCH}_2^{\oplus}$	7,56
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{\oplus}$	7,55	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\oplus}$	9,11
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{\oplus}$	8,64	$\text{CH}_3\text{S}^{\oplus}$	7,70
$\text{CH}_3^{\oplus}\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	7,93	$\text{Cl}_3\text{Si}^{\oplus}$	8,20

В бимолекулярных реакциях возможны различные варианты относительного расположения граничных орбиталей реагентов (рис.63).

Может реализоваться случай симметричного (или близко к нему) относительного расположения граничных орбиталей (рис.63а). При этом оба ВЗМО-НСМО-взаимодействия будут вносить в энергию стабилизации соизмеримый вклад, а

реакционная способность будет зависеть от суммы этих взаимодействий.

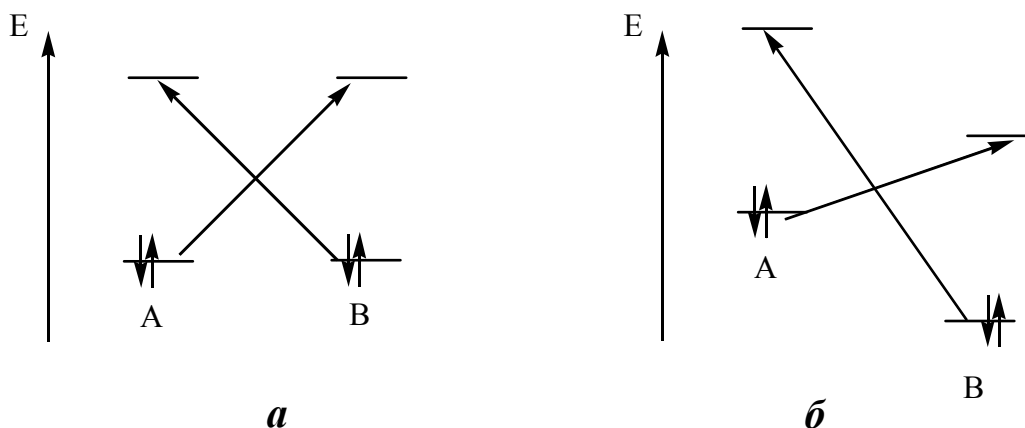


Рис.63. Различные варианты относительного расположения граничных орбиталей реагентов **A** и **B**: **a** - симметричное расположение граничных орбиталей; **б** - преобладающее взаимодействие одного из ВЗМО-НСМО-взаимодействий

Часто реализуется вариант, когда одно из ВЗМО-НСМО-взаимодействий существенно превосходит другие. Здесь энергия стабилизации в основном определяется таким взаимодействием, при котором различие в энергиях взаимодействующих орбиталей меньше и реакционная способность начинает зависеть только от эффектов взаимодействия этих орбиталей. На примере рассмотрения типичных реакций проанализирован ряд взаимодействий с учетом последнего обстоятельства.

3.6. Взаимодействие граничных орбиталей в некоторых типичных реакциях

3.6.1. Реакции электрофильного присоединения к двойным связям

В реакциях электрофильного присоединения к двойным связям в стадии, лимитирующей скорость реакции, заведомо преобладает взаимодействие между НСМО электрофила и ВЗМО непредельного соединения (рис.64а).

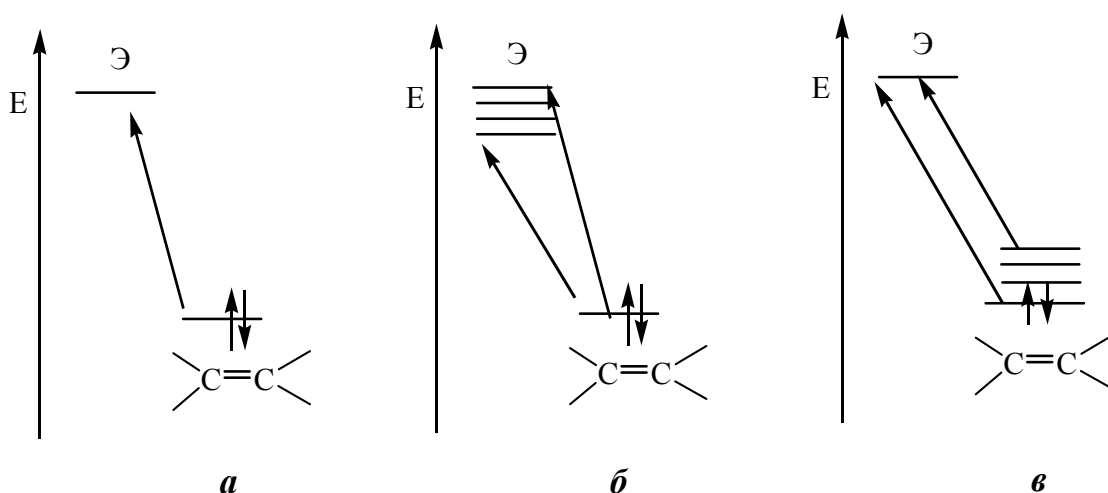


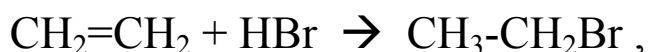
Рис.64. Взаимодействия граничных орбиталей в реакциях электрофильного присоединения к кратным связям: *а* - взаимодействие между НСМО электрофила (Э) и ВЗМО двойной связи; *б* - изменение энергетического уровня НСМО электрофила при введении в его структуру электроноакцепторных заместителей; *в* - изменение энергетического уровня ВЗМО непредельного соединения при введении к кратной связи электронодонорных заместителей

При введении в структуру электрофила электроноакцепторных заместителей наблюдается понижение энергетического уровня НСМО. При этом различие в энергиях между НСМО электрофила и ВЗМО двойной связи уменьшается (рис.64*б*). Следовательно, возрастает энергия стабилизации и увеличивается реакционная способность.

Введение электронодонорных заместителей в молекулу непредельного соединения сопровождается увеличением энергетического уровня ВЗМО (рис.64*в*), что также способствует уменьшению различия в энергиях взаимодействующих орбиталей. Результатом этого опять является увеличение реакционной способности. Таким образом, с позиций орбитальных взаимодействий электроноакцепторные заместители в электрофиле и электронодонорные заместители в непредельном соединении должны ускорять рассматриваемые взаимодействия. Точно такой

же вывод о характере влияния заместителей следует из анализа кулоновских взаимодействий в обсуждаемых превращениях. Изменение природы заместителей в реагентах в реакциях электрофильного присоединения к двойным связям приводит к симбатному изменению и эффектов орбитального взаимодействия, и эффектов кулоновского взаимодействия. Использование для описания реакционной способности в указанных превращениях уравнений Гаммета, Тафта позволяет одновременно учитывать как орбитальные, так и кулоновские взаимодействия.

В разд.3.3 на примере присоединения протона к молекуле этилена рассматривалась динамика трансформации орбиталей, приводящей к получению карбкатиона. Наблюдаемая картина является общей для стадии, лимитирующей скорость реакции, для электрофильного присоединения по двойным связям молекул типа НХ. Если мы подвергнем анализу, например, присоединение молекулы НВr к этилену:



то с позиций орбитальных взаимодействий вторая стадия реакции, непосредственно приводящая к бромиду, заключается в простом взаимодействии вакантной *p*-орбиты карбкатиона и занятой *p*-орбиты бромид-аниона (рис.65). При этом за счет синфазного взаимодействия орбиталей формируется связывающая МО связи С-Вr (рис.65а). Противофазное же перекрывание взаимодействующих орбиталей приводит к образованию разрыхляющей МО связи С-Вr (рис.65б). Отметим, что это взаимодействие также сопровождается изменением характера гибридизации реагирующих центров.

Рассмотрим присоединение протона к несимметричным олефинам. π -МО молекулы изобутилена имеет отчетливо поляри-

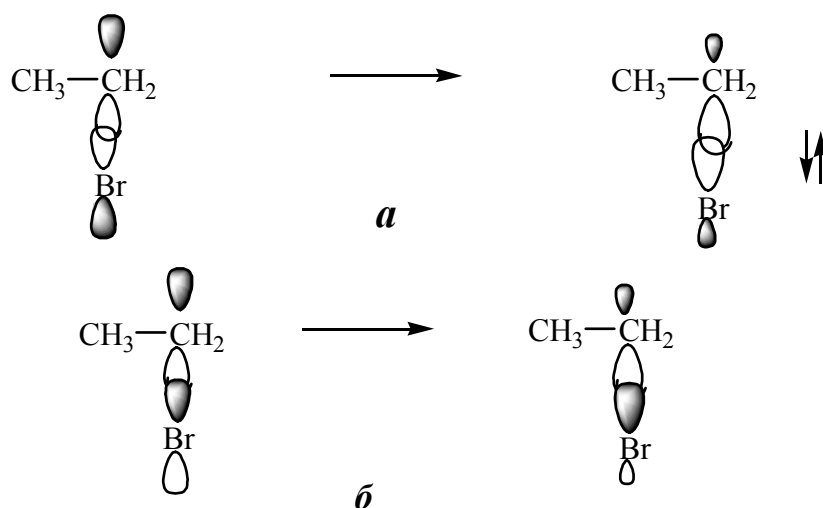


Рис.65. Взаимодействие занятой p -орбитали бромид-аниона с вакантной p -орбиталью этильного катиона: ***a*** - образование связывающей МО С-Br-связи за счет синфазного перекрывания АО; ***б*** - образование разрыхляющей МО С-Br-связи за счет противофазного перекрывания АО

зованный характер (причины этого явления с позиций орбитальных взаимодействий рассмотрены в разд.3.2 (рис.66).

Атомы углерода при двойной связи в этой молекуле неравноценны: коэффициент при волновой функции АО в π -ВЗМО для концевой атома больше, чем для второго, связанного с метильными группами. При сближении протона с молекулой изобутилена $1s$ -вакантная орбиталь будет сильнее перекрываться с АО у первого атома углерода, чем у второго.

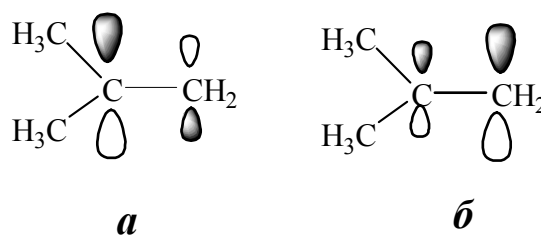
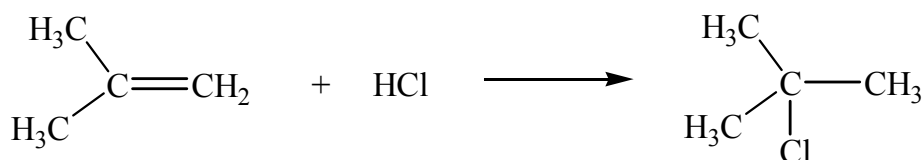


Рис.66. Схематичное изображение π -НСМО (***a***) и π -ВЗМО (***б***) молекулы изобутилена

В силу этого протон присоединится к концевому атому углерода. Действительно, например, при взаимодействии изобутилена с хло-

ристым водородом образуется *трет*-бутилхлорид:



Правило Марковникова с рассматриваемых позиций объясняется тем, что энергия стабилизации при атаке наиболее гидрогенизированного атома углерода является большей величиной, чем при атаке менее гидрогенизированного атома.

Квадрат коэффициента при АО в заселенных МО есть электронная плотность на данном атоме. С учетом этого в молекуле изобутилена первый атом углерода несет бóльший частичный отрицательный заряд, чем второй атом. Таким образом, и кулоновские, и орбитальные взаимодействия в данном случае способствовали соблюдению правила Марковникова.

Характер поляризации двойной связи изменяется при введении электроноакцепторных заместителей. Если мы будем рассмат-

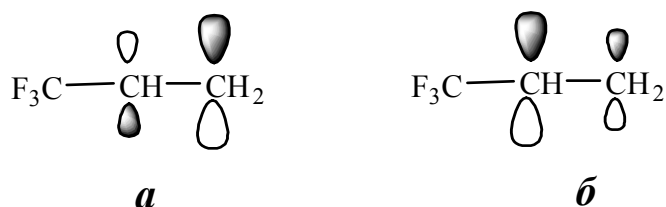
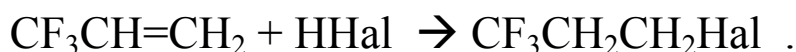


Рис.67. Схематичное изображение π -НСМО (*а*) и π -ВЗМО (*б*) молекулы 1,1,1-трифторпропена

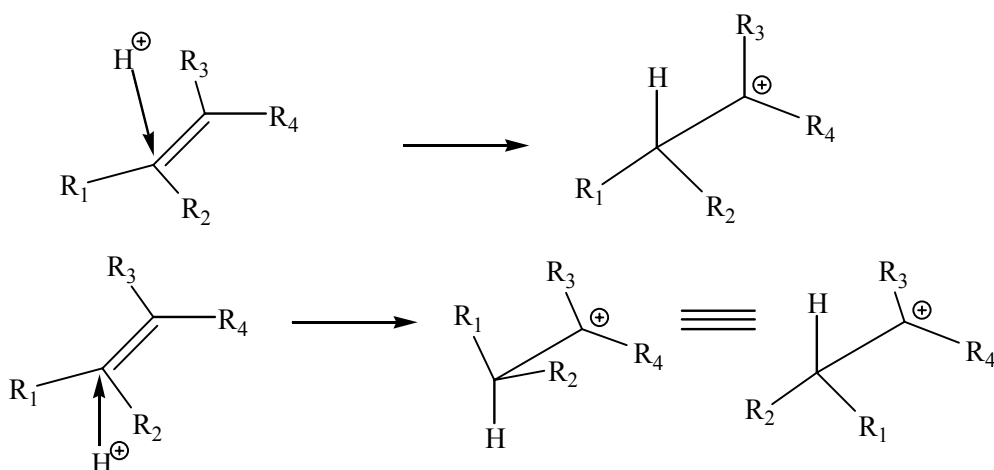
ривать присоединение протона к 1,1,1-трифторпропену, симметрия π -орбиталей которого приведена на рис.67, то легко сделать вывод, что в этом случае правило Марковникова уже не будет выполняться. Наибольшее

перекрывание взаимодействующих орбиталей реагентов будет наблюдаться при атаке *Is*-орбитали протона второго атома молекулы 1,1,1-трифторпропена. Поэтому галоидводородные кислоты к этому соединению присоединяются уже в соответствии со схемой

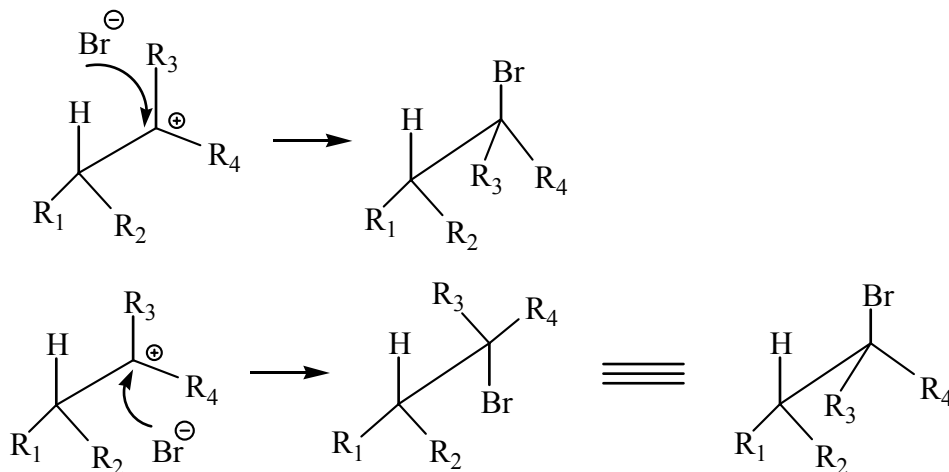


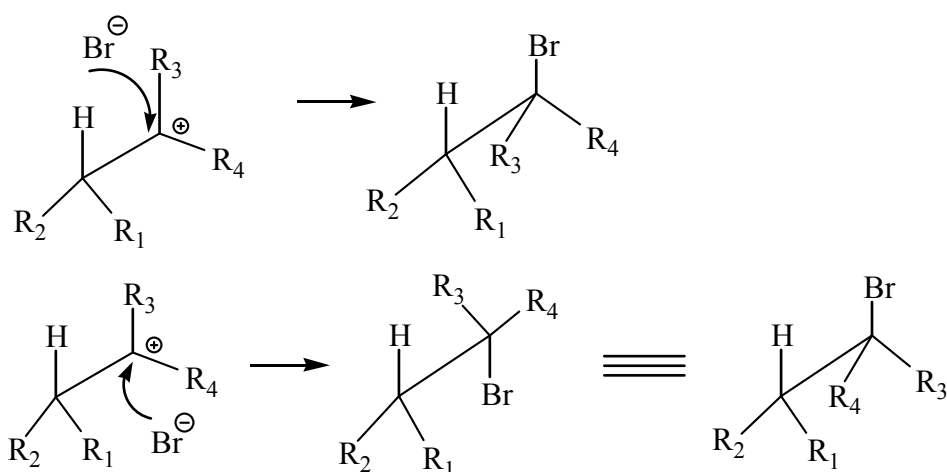
Таким образом, учет величин атомных коэффициентов в ВЗМО неопредельного соединения позволяет понять региоспецифичность реакций электрофильного присоединения к двойным связям.

Рассмотрим присоединение галогидводородных кислот к тетразамещенным этиленам, имеющим четыре разных заместителя. Такое соединение позволяет проследить за стехиометрическим результатом реакции. В получающемся на первой стадии карбкатионе один из атомов углерода находится в sp^3 -гибридизации, второй атом имеет sp^2 -гибридизацию, при этом возможно образование двух стереоизомерных карбкатионов:

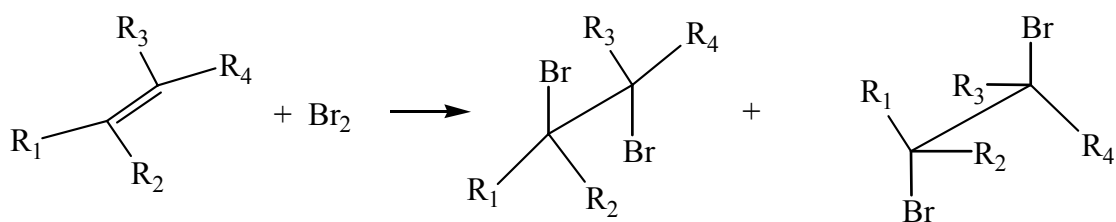


В возникающем промежуточном катионе возможна атака нуклеофилом как сверху, так и снизу. Рассмотрим структуры соединений, получаемых при атаке Br-анионом промежуточных карбкатионов:





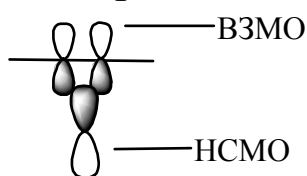
Такая реакция должна сопровождаться образованием различных стереоизомеров. Это действительно наблюдается на практике: реакции электрофильного присоединения к кратным связям, когда на первой стадии происходит присоединение протона или карбкатиона, протекают неселективно. Эти данные согласуются с ранее изложенной трактовкой механизма электрофильного присоединения с позиций орбитальных взаимодействий. Однако когда к такому замещенному этилену присоединяют бром, то образуются только два стереоизомера, которые формально соответствуют одновременному присоединению двух атомов брома к молекуле замещенного этилена с разных сторон его плоскости:



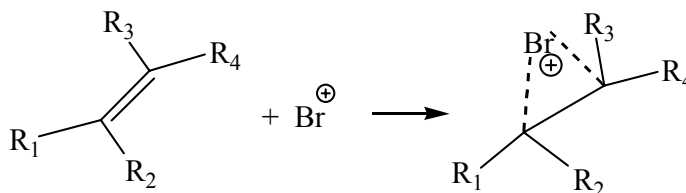
Реакция протекает как *транс*-присоединение и, кроме того, стереоспецифично. Этот результат достаточно неожиданный, он не следует из рассмотренных орбитальных взаимодействий в реакции электрофильного присоединения к кратным связям.

Наблюдаемая картина требует расширения представлений в области обсуждаемых превращений. Оказалось, что для понимания

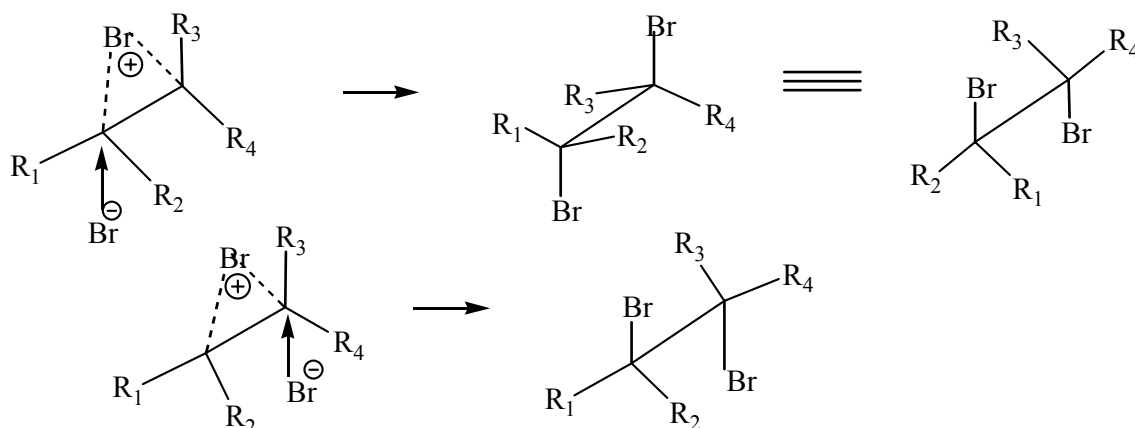
подобных явлений необходимо учитывать размеры атомной орбитали реакционного центра в электрофиле. Если размеры атомных орбиталей небольшие (например, $1s$ -, $2p$ -орбитали), то орбитали способны перекрываться с АО ВЗМО двойной связи только у одного атома углерода (см. рис.60). Если же размер АО реакционного центра в НСМО электрофила большой, диффузная (бром-элемент четвертого периода периодической системы элементов), то такая орбиталь способна перекрываться с обеими атомными орбиталями ВЗМО непредельного соединения:



В результате возникают мостиковые ионы, которые фиксируются экспериментальными методами. В случае бромирования непредельных соединений на первой стадии возникают не карбокатионы, а циклические бромониевые ионы:



В последующую реакцию с бромид-анионом уже вступают указанные бромониевые ионы:



В результате атаки бромид-анионом разных атомов углерода образуются два возможных стереоизомера.

Через циклические интермедиаты протекают реакции электрофильного присоединения к двойным связям, когда реакционным центром в электрофиле являются элементы III и более высших периодов. Отметим, что явление *транс*-присоединения получает логическое объяснение с позиций орбитальных взаимодействий, и его трудно понять с точки зрения кулоновских эффектов.

В результате анализа орбитальных взаимодействий в реакциях электрофильного присоединения к двойным связям воссоздана полная картина протекания этих превращений. Орбитальные донорно-акцепторные взаимодействия между НСМО электрофила и ВЗМО кратной связи не только создают базу для понимания влияния заместителей на реакционную способность, но и позволяют понять явления регио- и стереоспецифичности в этих реакциях.

3.6.2. Нуклеофильное присоединение к двойным углерод-углеродным связям

В реакциях нуклеофильного присоединения к кратным связям в стадии, определяющей скорость реакции, система с повышенной электронодонорностью атакует двойную углерод-углеродную связь, которая обладает электроноакцепторными свойствами. В этих реакциях в лимитирующей стадии заведомо преобладает взаимодействие между ВЗМО нуклеофила и НСМО непредельного соединения (рис.68а). Электронодонорные заместители в нуклеофиле, повышая энергетический уровень ВЗМО, уменьшают различие в энергиях между ВЗМО нуклеофила и НСМО непредельного соединения и тем самым способствуют протеканию реакции (рис.68б). Электроноакцепторные заместители в непредельном соединении, понижая энергетический уровень

НСМО, приводят к тому же самому эффекту (рис.68в). Таким образом, реакция нуклеофильного присоединения к двойным углерод-углеродным связям должна ускоряться при введении электронодонорных заместителей в нуклеофил и электроноакцепторных – в непредельное соединение. Этот вывод, следующий из рассмотрения орбитальных взаимодействий между реагентами, хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

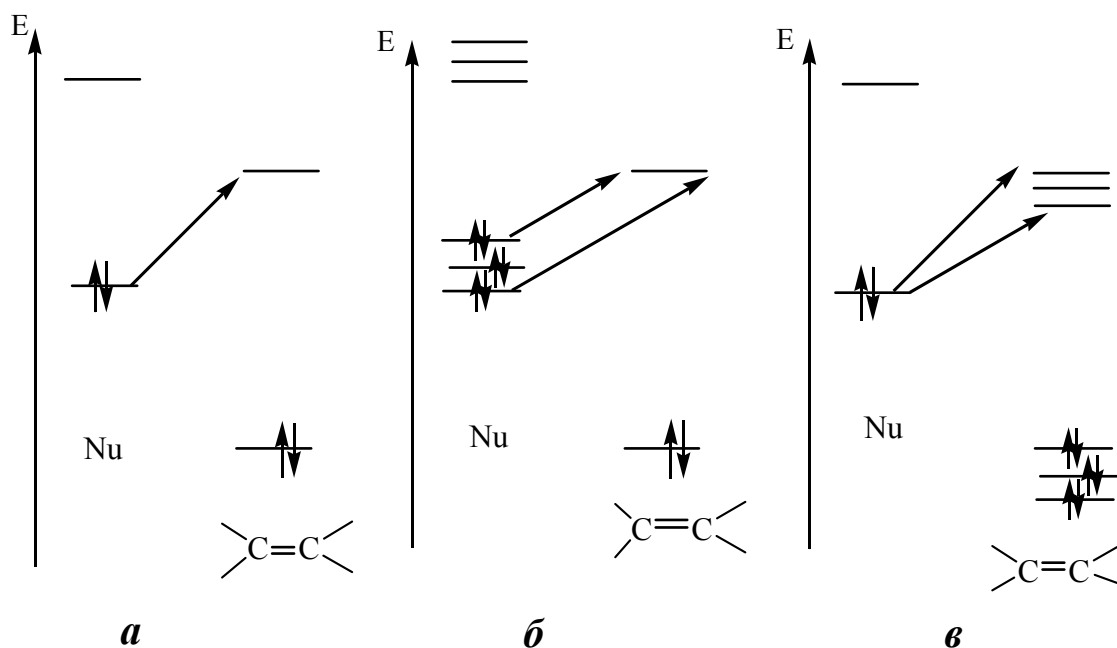
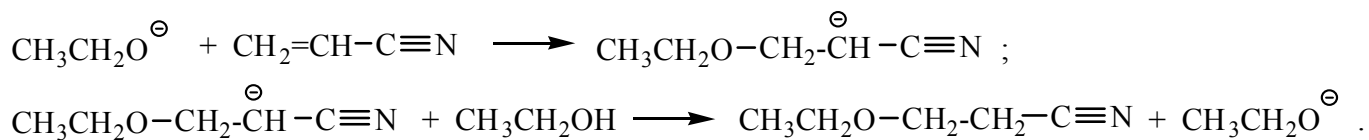


Рис.68. Относительное расположение граничных орбиталей в реакциях нуклеофильного присоединения к двойным связям (*а*) и влияние электронодонорных заместителей в нуклеофиле (Nu) (*б*) и электроноакцепторных - в непредельном соединении (*в*) на изменение в энергиях взаимодействующих орбиталей

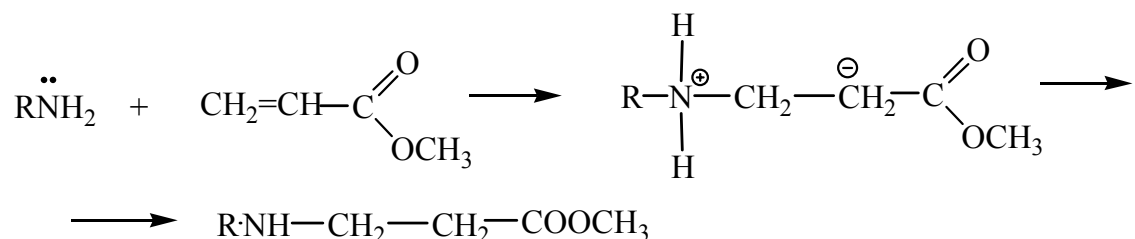
Отметим, что рассмотрение эффектов кулоновского взаимодействия в интересующих нас превращениях приводит к такой же картине влияния заместителей. Поэтому как в реакциях электрофильного присоединения, так и в реакциях нуклеофильного присоединения применение уравнений Гаммета, Тафта для описания реакционной способности связано с учетом как кулоновских, так и орбитальных эффектов.

В качестве нуклеофилов в данных реакциях могут выступать анионы. Например, этиловый спирт в присутствии каталитического количества этилата натрия легко реагирует с акрилонитрилом:



Это пример реакции цианоэтилирования.

Нуклеофилами могут быть соединения с неподеленными парами электронов на гетероатоме. Так, алифатические амины легко реагируют с эфирами акриловой кислоты:

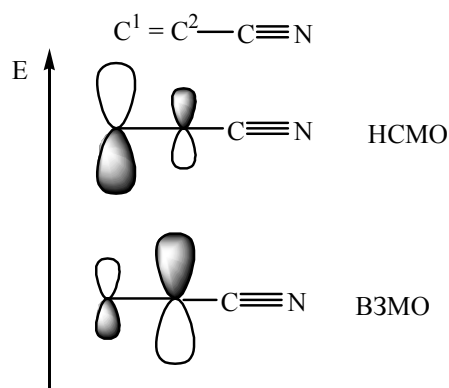


Возможность широкой вариации нуклеофильных компонент и непредельных соединений превращает рассматриваемые превращения в важный синтетический метод получения органических соединений. В химии полимеров анионная полимеризация по своей сути также является реакцией нуклеофильного присоединения к кратным связям.

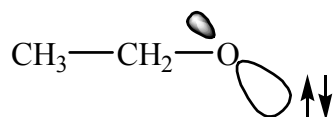
Рассмотрим трансформацию граничных орбиталей в реакциях нуклеофильного присоединения на примере присоединения этанола к акрилонитрилу в условиях катализа этилатом натрия. Присоединение этанола к акрилонитрилу не происходит в отсутствие этилата натрия. Причина этого заключается в том, что этанол обладает относительно низкими электронодонорными свойствами. Этилан-анион $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, как уже было показано, обладает существенно более высокими электронодонорными

свойствами. Различие в энергиях ВЗМО этанола и НСМО акрилонитрила большое, различие же в энергиях ВЗМО этилат-аниона и НСМО акрилонитрила незначительное. Этот факт и является решающим для возможности осуществления реакции.

Двойная углерод-углеродная связь акрилонитрила поляризована. Приведем структуры ВЗМО и НСМО С=С-связи акрилонитрила:



Занятая орбиталь на атоме кислорода этилат-аниона представляет собой sp^3 -гибридную орбиталь:



Таких орбиталей у атома кислорода в этилат-анионе – три. Атака занятой орбиталью атома кислорода может быть направлена либо на первый (концевой) атом углерода акрилонитрила, либо на второй (связанный с циан-группой) атом. Очевидно, при атаке на первый атом область перекрывания АО во взаимодействующих МО будет больше, чем при атаке на второй атом. Указанное явление и определяет регионаправленность присоединения.

В ходе реакции углерод-углеродная связь полностью разрывается, и возникает новый анионный центр, новая С-О-связь. И наш анализ должен быть объяснением всем этим явлениям. На

рис.69 приведена трансформация орбиталей в рассматриваемой реакции.

Синфазное (рис.69а) и противофазное (рис.69б) перекрывание занятой орбитали нуклеофила с АО в НСМО С=С-связи приводит к образованию соответственно связывающей и разрыхляющей МО. ВЗМО и НСМО этиленовой связи в ходе реакции непрерывно изменяются: на первом атоме углерода идет формирование вакантной sp^3 -гибридной АО. Все процессы, показанные на рис.69, протекают одновременно.

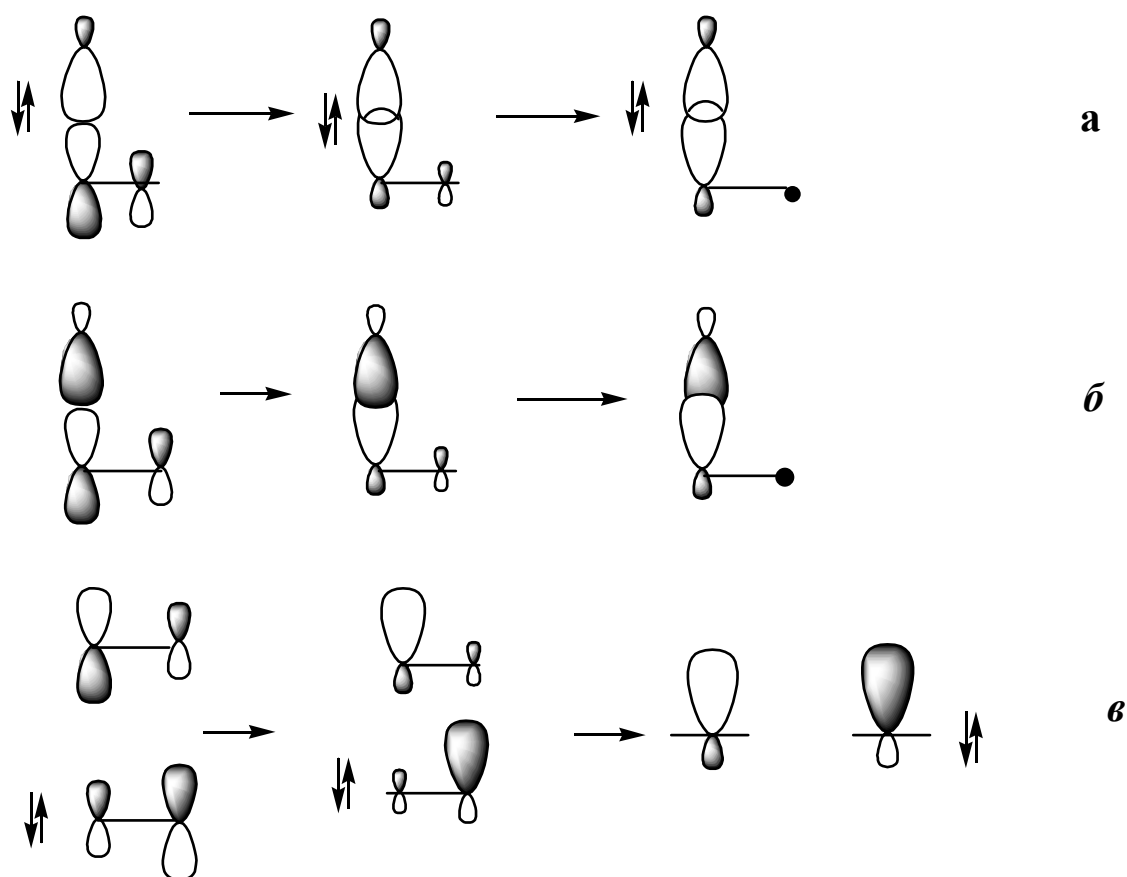
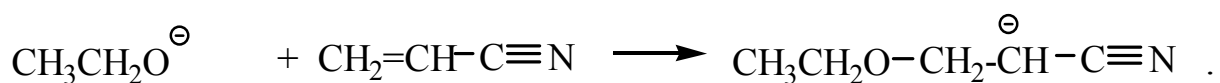
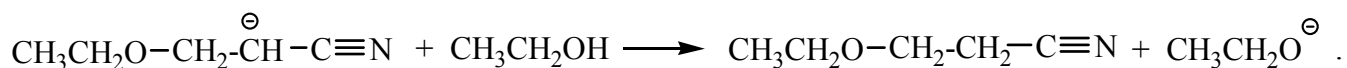


Рис. 69. Трансформация граничных орбиталей в реакции нуклеофильного присоединения к С=С-связи: **а** - формирование связывающей МО между реакционным центром нуклеофила и атомом углерода в результате синфазного перекрывания АО взаимодействующих МО; **б** - образование разрыхляющей МО между реагирующими центрами вследствие противофазного перекрывания АО взаимодействующих МО; **в** - изменение ВЗМО и НСМО С=С-связи в ходе реакции

В результате рассматриваемого процесса образуется промежуточный карб-анион:



Далее, этот карб-анион атакует молекулу спирта и отрывает от нее протон:



В ходе этого взаимодействия вновь генерируется этилат-анион.

Последняя реакция по своему смыслу является реакцией нуклеофильного замещения этокси-группы у атома водорода. В ходе этого взаимодействия sp^3 -гибридная занятая орбиталь атакует НСМО Н-О-связи спирта. Трансформация орбиталей в ходе этого процесса приведена на рис.70. Карб-анионный атом углерода своей sp^3 -гибридной занятой орбиталью атакует НСМО гидроксильной группы по линии связи О-Н. В ходе этого реализуются две возможности перекрывания АО реагирующих центров: синфазное перекрывание (рис.70б) приводит к образованию связывающей орбитали С-Н-связи; противофазное перекрывание обуславливает возникновение разрыхляющей орбитали С-Н-связи. ВЗМО и НСМО Н-О-связи в процессе превращения непрерывно изменяются. В ходе реакции идет увеличение расстояния между атомом кислорода и водорода (уменьшается перекрывание орбиталей этих центров). Этот процесс сопровождается сближением энергетических уровней ВЗМО и НСМО гидроксильной группы и увеличением заселенности АО атома кислорода в ВЗМО ОН-группы. Процесс изменения орбиталей НО-группы завершается пространственным разделением атома кислорода и водорода и формированием на атоме кислорода

занятой sp^3 -гибридной АО и на атоме водорода - вакантной $1s$ -орбитали.

Возникновение в реакциях нуклеофильного присоединения к двойным углерод-углеродным связям в качестве промежуточного продукта карб-аниона вызывает иногда совершенно неожиданное развитие процесса.

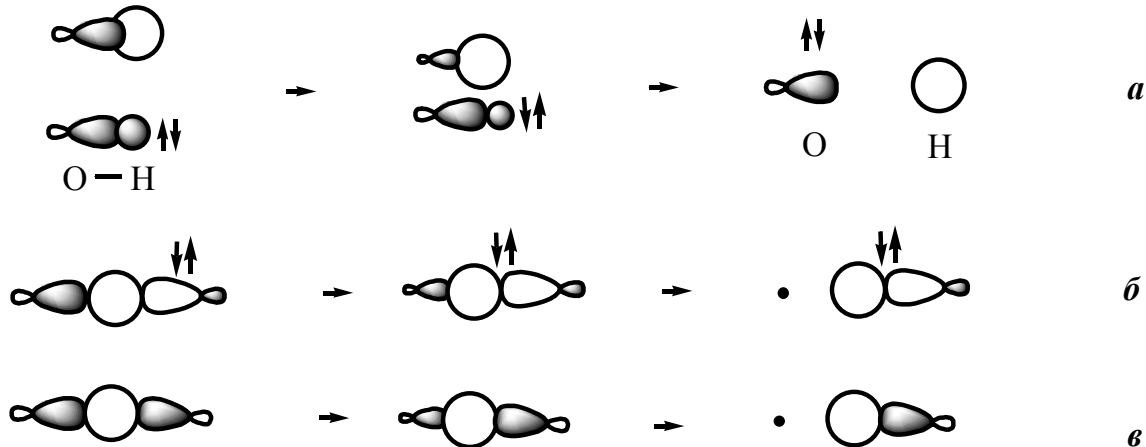
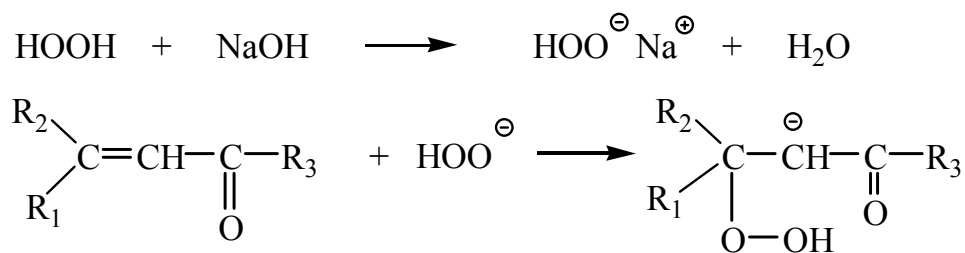
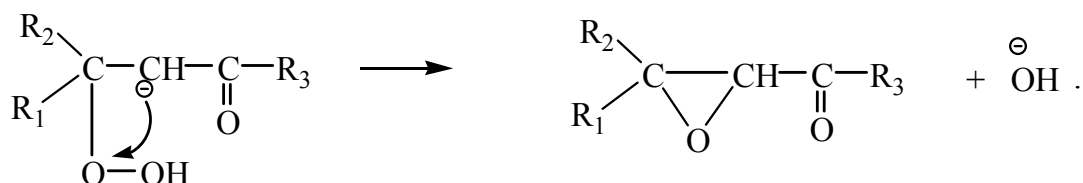


Рис.70. Трансформация орбиталей в реакции отрыва протона от гидроксильной группы спирта карбанионом: *a* - изменение ВЗМО и НСМО O-H-связи в ходе реакции; *б* - формирование связывающей МО C-H-связи в результате синфазного перекрывания АО реагирующих центров; *в* - образование разрыхляющей орбитали C-H-связи в результате противофазного перекрывания АО реагирующих веществ

Так, например, α,β -ненасыщенные кетоны, альдегиды реагируют с перекисью водорода в условиях щелочного катализа с образованием не гидропероксидов, а оксиранов (эпоксидов). Процесс развивается следующим образом:

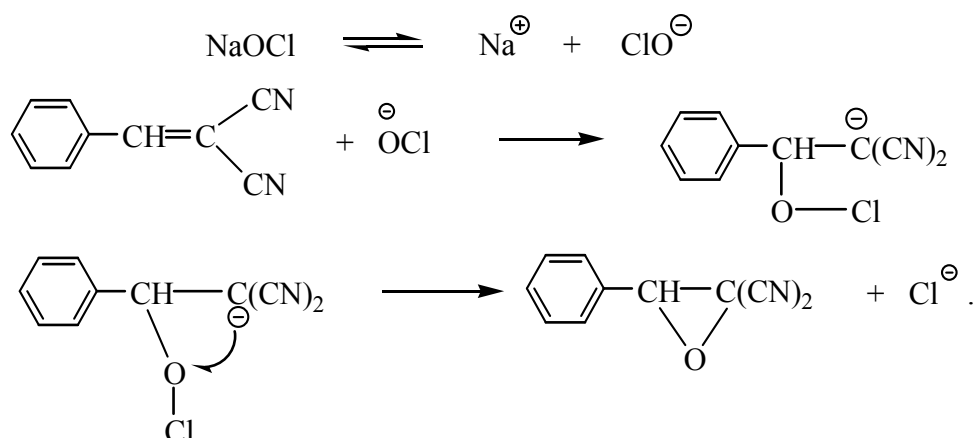


Далее, анионный центр атакует атом кислорода и замещает гидроксильную группу у атома кислорода:



Процесс образования оксирана вызван внутримолекулярной атакой карб-анионным центром НСМО кислород-кислородной связи.

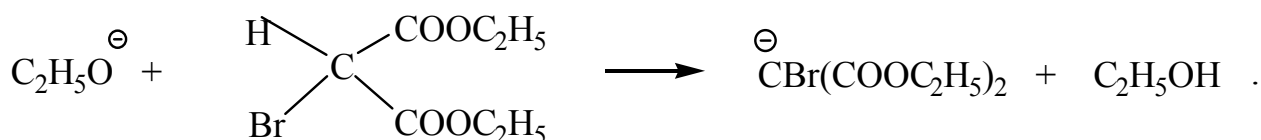
Аналогичные превращения осуществляются при взаимодействии α,β -ненасыщенных альдегидов, кетонов, нитрилов с гипохлоритами, например:



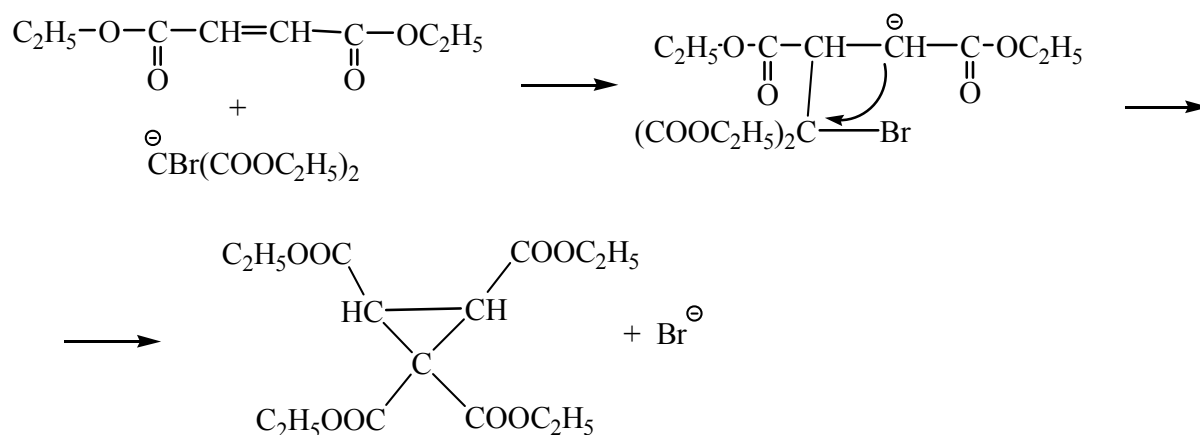
Указанные превращения зачастую протекают количественно.

Карб-анионы, генерируемые из галогенсодержащих С-Н-кислот, в реакциях с электроноакцепторными алкенами способны приводить к циклопропанам.

Броммалоновый эфир реагирует с этилатом натрия с образованием соответствующего карбаниона:



Образовавшийся карб-анион способен реагировать с электроноакцепторными алкенами (но не со стиролом, циклогексеном) с образованием циклопропанов, например:

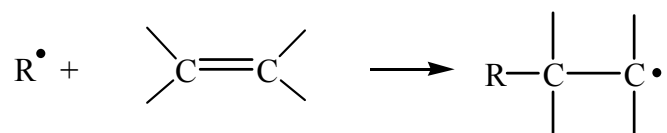


На второй стадии рассматриваемой реакции происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение атома брома у атома углерода.

Синтетические возможности реакции нуклеофильного присоединения к кратным связям не ограничиваются приведенными примерами. Однако их подробное обсуждение выходит за рамки настоящей работы.

3.6.3. Радикальное присоединение к двойным углерод-углеродным связям

Радикальное присоединение к двойным углерод-углеродным связям происходит несколько сложнее, чем электрофильное или нуклеофильное присоединение к кратным связям. Элементарный акт реакции радикального присоединения может быть выражен уравнением



В ходе этого взаимодействия образуется новая связь между радикальным центром и одним из атомов углерода неопределенного соединения; углерод-углеродная двойная связь полностью разрушается, и в результате превращения возникает новый

радикальный центр. Рассмотрение трансформации орбиталей реагирующих систем должно объяснить все эти факты.

Неспаренный электрон в радикальной частице находится на однократно занятой молекулярной орбитали (ОЗМО). В зависимости от относительного расположения энергетических уровней ОЗМО и граничных орбиталей непредельного соединения можно различить два предельных случая радикального присоединения (рис.71).

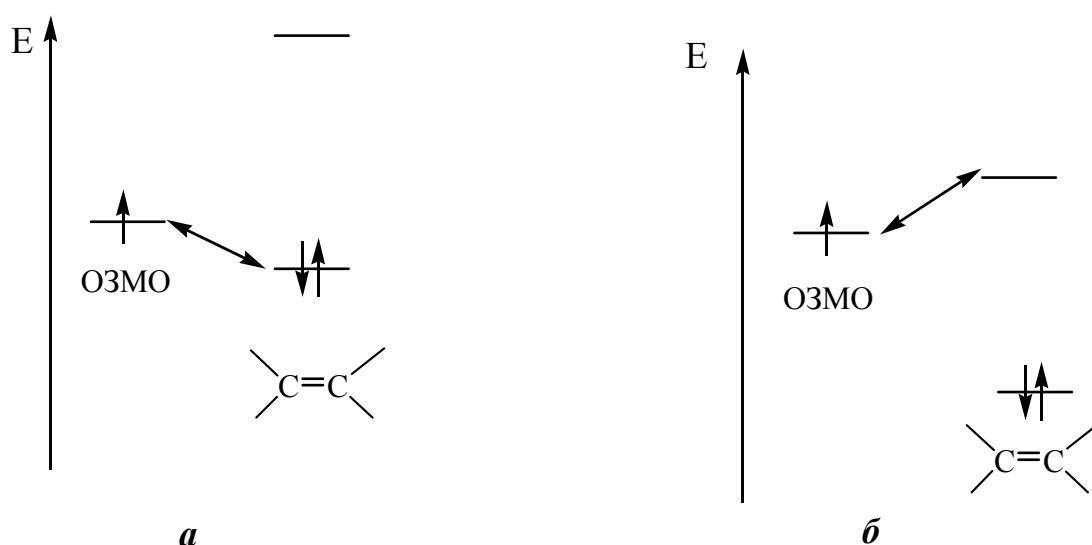


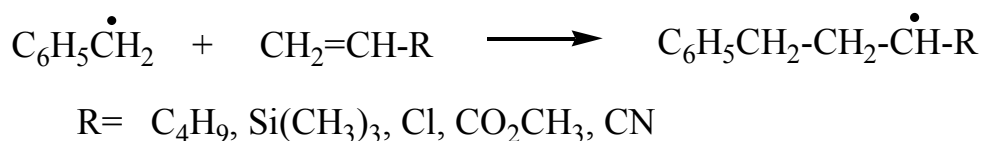
Рис.71. Относительное расположение энергетических уровней взаимодействующих орбиталей в реакциях радикального присоединения к двойным углерод-углеродным связям: *a* - преобладает взаимодействие между ОЗМО и ВЗМО непредельного соединения; *б* - преобладает взаимодействие между ОЗМО и НСМО двойной связи

В первом случае (рис.71*a*) в системе преобладающим является взаимодействие между ОЗМО радикала и ВЗМО непредельного соединения. При таком относительном расположении энергетических уровней взаимодействующих орбиталей электроноакцепторные заместители в радикальной частице, понижая энергетический уровень ОЗМО, и электронодонорные

заместители в непредельном соединении, повышая энергетический уровень ВЗМО, должны ускорять реакцию.

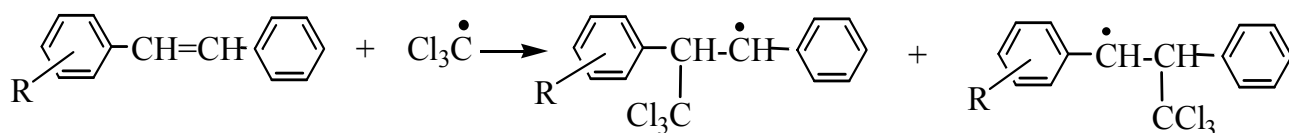
Во втором случае в системе преобладает взаимодействие между ОЗМО радикальной частицы и НСМО алкена. (рис.71б). Эффекты заместителей здесь прямо противоположны. При данном варианте уже электронодонорные заместители в радикальной частице и электроноакцепторные – в непредельном соединении способствуют уменьшению различия в энергиях взаимодействующих орбиталей.

Имеющиеся литературные данные подтверждают существование этих типов радикального присоединения к двойным связям. Так, реакционная способность бензильного радикала (пример электронодонорного радикала) в реакциях с рядом непредельных соединений



описывается уравнением Гаммета при использовании нуклеофильных констант заместителей. Величина реакционной константы для этой серии равна +1,90.

Присоединение же трихлорметильного радикала (радикал с пониженной энергией ОЗМО) к замещенным стильбенам (реакция протекает не региоспецифично) описывается уравнением Гаммета с реакционной константой, равной –0,7:



В табл.18 приведена относительная активность тетрафторэтилена и этилена в реакциях с метильным радикалом и его фторированными аналогами. Тетрафторэтилен по сравнению с

этиленом является более электроноакцепторным и менее электронодонорным соединением. Последовательная замена атомов водорода в метильном радикале на атомы фтора приводит к понижению энергетического уровня ОЗМО.

Таблица 18

Отношение констант скоростей k тетрафторэтилена (C_2F_4) и этилена (C_2H_4) в реакциях с рядом радикалов при 164^0C

$\frac{k_{C_2F_4}}{k_{C_2H_4}}$	Радикал			
	$\cdot CH_3$	$\cdot CH_2F$	$\cdot CHF_2$	$\cdot CF_3$
	9,5	3,4	1,1	0,1

В реакциях с метильным радикалом, как следует из табл.18, тетрафторэтилен - более активен, чем этилен. Это реализация случая, показанного на рис.71б. В превращениях же с трифторметильным радикалом уже этилен проявляет повышенную реакционную способность по сравнению с тетрафторэтиленом. Это реализация случая, изображенного на рис.71а.

Важность взаимодействий между ОЗМО радикальной частицы с ВЗМО и НСМО непредельного соединения в определении реакционной способности требует рассмотрения для понимания факта протекания реакции всех возможных комбинаций взаимодействующих орбиталей. На рис.72 схематично приведена трансформация взаимодействующих орбиталей в реакции радикального присоединения к этилену:



Комбинация ОЗМО радикальной частицы и ВЗМО этилена приводит в результате синфазного и противофазного перекрывания к образованию двух новых МО: трехцентровой полностью связывающей МО (рис.72а) и трехцентровой МО с узлом в области между радикальным центром и атомом углерода этиленовой

системы (рис.72б). На орбитали, изображенной на рис.72а, размещается два электрона. В ходе реакции эти электроны концентрируются на АО сближающихся центров. В результате из данной комбинации взаимодействующих МО возникает связывающая (рис.72а) и разрыхляющая (рис.72б) МО связи С-Н.

Комбинация ОЗМО радикала с НСМО этилена приводит к образованию двух новых МО (рис.72в,г). Орбиталь, изображенная на рис.72г, заселена одним электроном. В ходе реакции этот электрон локализуется на втором атоме углерода. В результате из этой комбинации орбиталей возникает новая ОЗМО на втором атоме углерода.

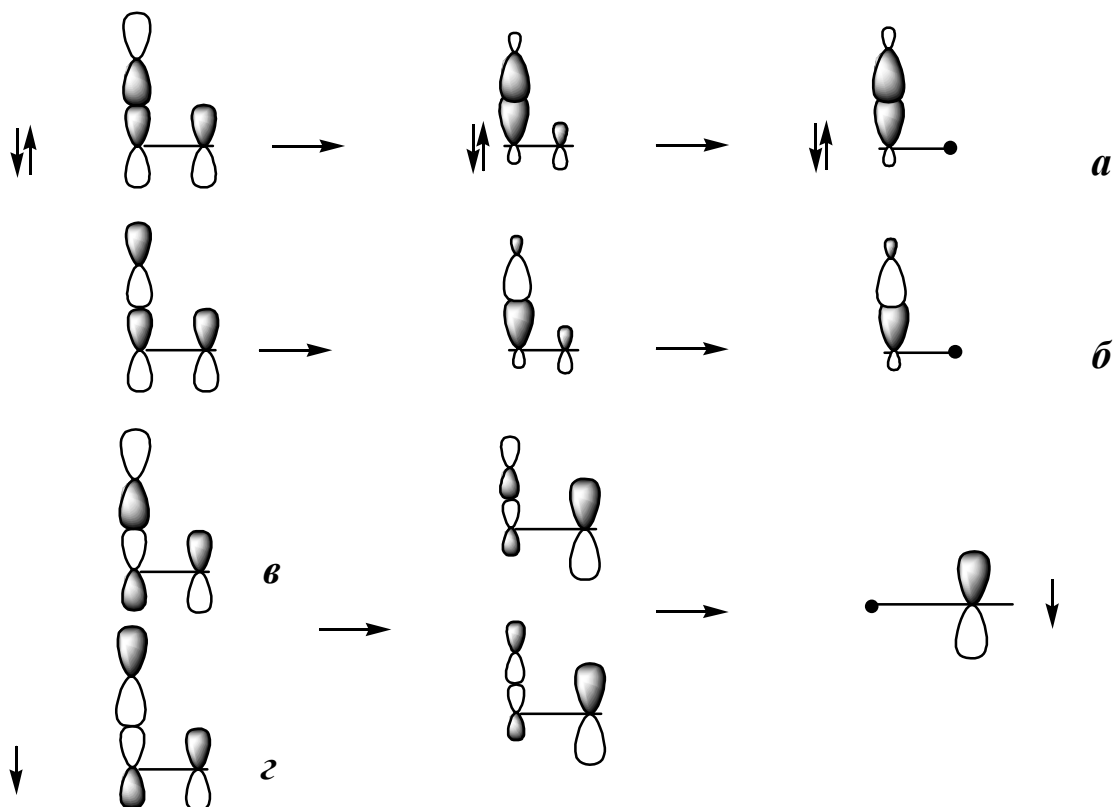
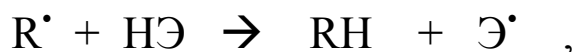


Рис.72. Трансформация взаимодействующих орбиталей в реакции радикального присоединения к этилену: *а,б* - формирование связывающей и разрыхляющей МО С-Н-связи в результате синфазного (*а*) и противофазного (*б*) перекрывания ОЗМО с ВЗМО этилена; *в,г* - образование нового радикального центра на молекуле этилена из комбинаций ОЗМО и НСМО этилена соответственно

Как видно из приведенных данных, для понимания факта радикального присоединения к двойным связям необходимо учитывать все комбинации взаимодействующих орбиталей. Энергия стабилизации в зависимости от относительного расположения ОЗМО радикала и ВЗМО и НСМО непредельного соединения может определяться преимущественно либо за счет взаимодействия ОЗМО и ВЗМО, либо за счет взаимодействия ОЗМО и НСМО.

Вторая стадия радикального присоединения к кратным связям предполагает отрыв вновь возникшим радикальным центром какого-либо элемента от молекулы субстрата и генерацию нового радикала, способного снова взаимодействовать с ненасыщенным соединением. Очень часто в радикальных реакциях встречается случай отрыва атома водорода. Рассмотрим трансформацию орбиталей в реакциях радикального отрыва атома водорода (рис.73):



где Э –какой-либо элемент.

Атака радикальным центром частицы HЭ протекает по линии связи H-Э:



В ходе реакции расстояние R-H сокращается, а расстояние H-Э увеличивается. Рассматриваемое превращение фактически является радикальным замещением частицы Э у атома водорода под действием радикала R.

В ходе взаимодействия на начальных стадиях реакции за счет синфазного взаимодействия АО радикального центра с ВЗМО связи H-Э образуется двукратно занятая МО (рис.73а) и за счет синфазного перекрывания АО радикального центра и НСМО связи H-Э – однократно занятая орбиталь (рис.73г). Противофазное

перекрывание приводит к образованию соответствующих разрыхляющих орбиталей.

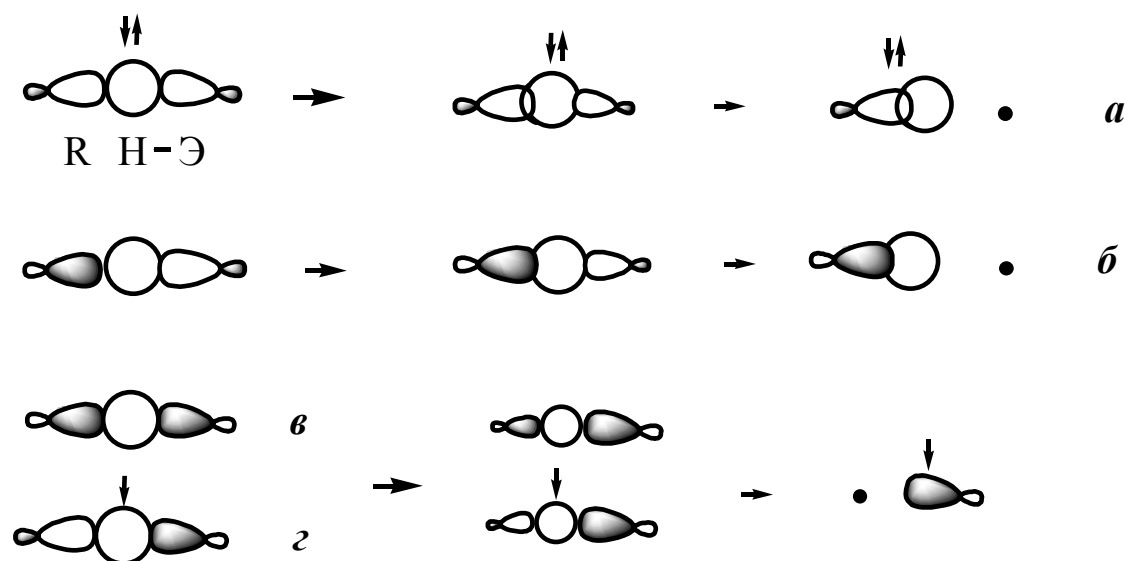


Рис.73. Трансформация взаимодействующих орбиталей в реакции радикального отрыва атома водорода: *а* - формирование связывающей МО новой связи RH; *б* - образование разрыхляющей МО связи RH; *в, г* - формирование нового радикального центра на атоме элемента Э, изначально связанного с атомом водорода

В ходе реакции на двукратно занятой орбитали увеличивается заселенность АО радикальной частицы и атома водорода и уменьшается заселенность АО элемента Э. В конечном счете эта орбиталь трансформируется в связывающую МО связи R-H (рис.73а). Путь формирования соответствующей разрыхляющей МО связи R-H приведен на рис. 73б.

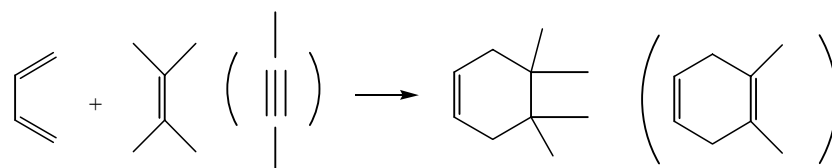
На однократно занятой орбитали (рис.73г) в ходе реакции увеличивается заселенность АО, локализованной на элементе Э. Процесс локализации требует затрат энергии. Поэтому энергетический уровень этой орбитали повышается. Одновременно с этим понижается энергетический уровень соответствующей разрыхляющей орбитали (рис.73в). В конечном счете из этих орбиталей формируется орбиталь нового радикального центра.

Радикальное присоединение к двойным связям имеет большое синтетическое значение. Таким образом осуществляют присоединение полигалогенметанов, карбоновых кислот и их производных, альдегидов, кетонов, соединений серы, а также других реагентов к непредельным соединениям. Реакции радикального присоединения лежат в основе крупнотоннажных процессов радикальной полимеризации.

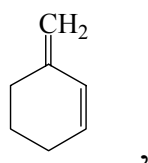
В рассмотренных процессах присоединение к кратным связям осуществлялось постадийно: в ходе реакции образовывались промежуточные продукты той или иной природы. Однако существуют такие превращения с участием непредельных соединений, когда разрыв и образование новых связей происходят синхронно, без образования интермедиатов. Пример тому - реакция диенового синтеза.

3.6.4. Реакция диенового синтеза

Реакция диенового синтеза заключается во взаимодействии соединений диеновой природы с этиленовыми или ацетиленовыми соединениями с образованием производных циклогексена или циклогексадиена-1,4:



В реакцию вступают только те диеновые системы, которые способны принимать *S-цис*-конформацию. Диены с жестким трансoidным расположением двойных связей, например метиленциклогексен:



в эту реакцию не вступают.

В ходе реакции диенового синтеза участвуют все π -МО диена и диенофила (так называют этиленовые и ацетиленовые компоненты, реагирующие с диеновыми соединениями). Для понимания путей образования новых и разрушения старых связей важно знать симметрию орбиталей реагентов. На рис.74 приведена симметрия МО в порядке возрастания их энергий.

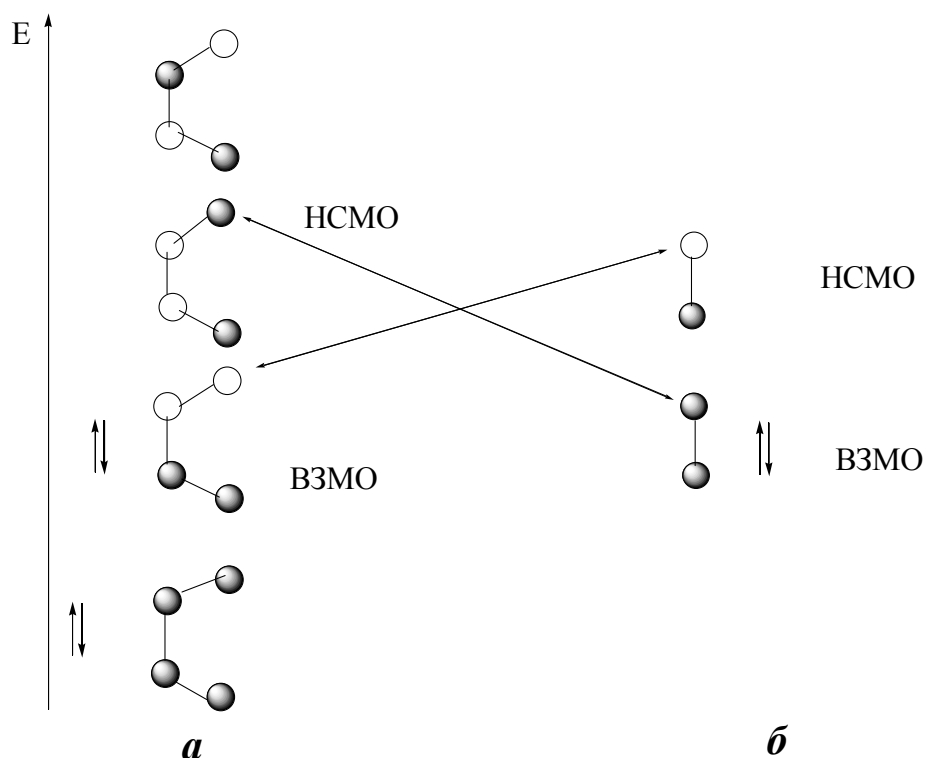


Рис.74. Симметрия МО: *a* - бутидиена; *б* - этилена

В реакции диенового синтеза бутадиена с этиленом происходит разрушение диеновой и этиленовой систем и образуются новая двойная связь и две новые σ -связи. В результате рассмотрения трансформаций МО в ходе реакции диенового синтеза должны быть найдены объяснения всем этим фактам.

Новая двойная связь в циклогексеновом фрагменте возникает из наинизшей по энергии занятой орбитали бутадиена и из наивысшей по энергии свободной орбитали бутадиена. На рис. 75 показана трансформация этих орбиталей в ходе реакции.

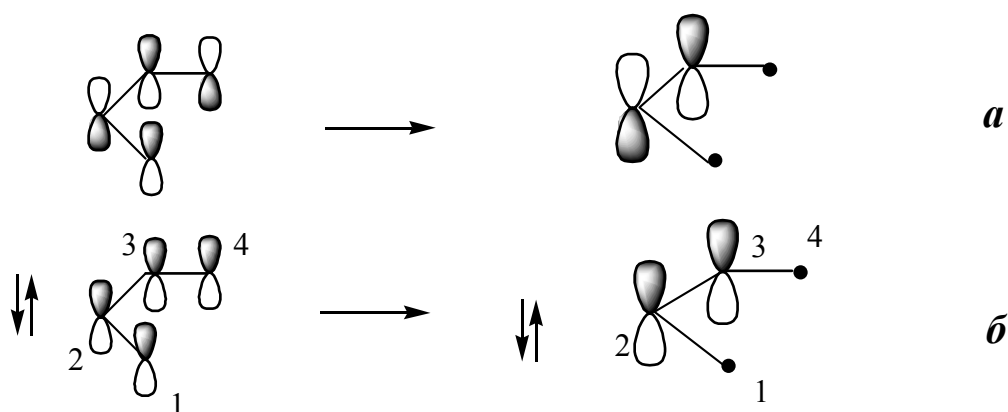


Рис.75. Образование разрыхляющей орбитали (*а*) и связывающей (*б*) π -МО циклогексенового фрагмента в реакции диенового синтеза с участием бутадиена

Сущность процесса заключается в уменьшении заселенностей связывающей МО 1-го и 4-го атомов и в увеличении заселенностей 3-го и 4-го атомов бутадиена (рис.75б). Из связывающей π -МО возникает связывающая π -МО двойной связи. Из соответствующей разрыхляющей орбитали диена образуется разрыхляющая орбиталь π -связи в циклогексеновом фрагменте.

Новые МО простых углерод-углеродных связей возникают за счет взаимодействий ВЗМО диена и НСМО диенофила и НСМО диена и ВЗМО диенофила. Эти взаимодействия обозначены на рис.74 стрелками. На рис.76 и 77 изображено формирование новых орбиталей за счет этих взаимодействий.

Процессы образования новых связывающих орбиталей включают увеличение заселенностей АО на 1-м и 4-м атомах углерода при трансформации ВЗМО диена и локализацию электронов на 1'-м и 2'-м атомах при изменении ВЗМО диенофильной компоненты. В ходе реакции происходит изменение гибридизации 1-го и 4-го атомов диеновой системы и 1'-го и 2'-го атомов этиленовой системы.

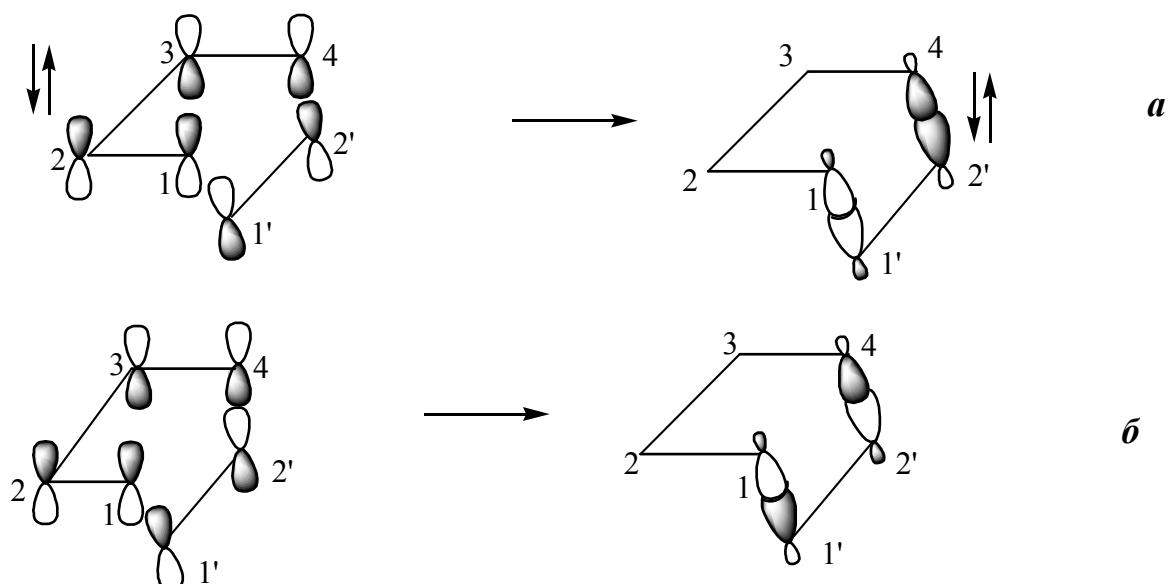


Рис.76. Образование связывающей (*а*) и разрыхляющей (*б*) σ -МО за счет синфазного и противофазного взаимодействия ВЗМО диена и НСМО диенофила

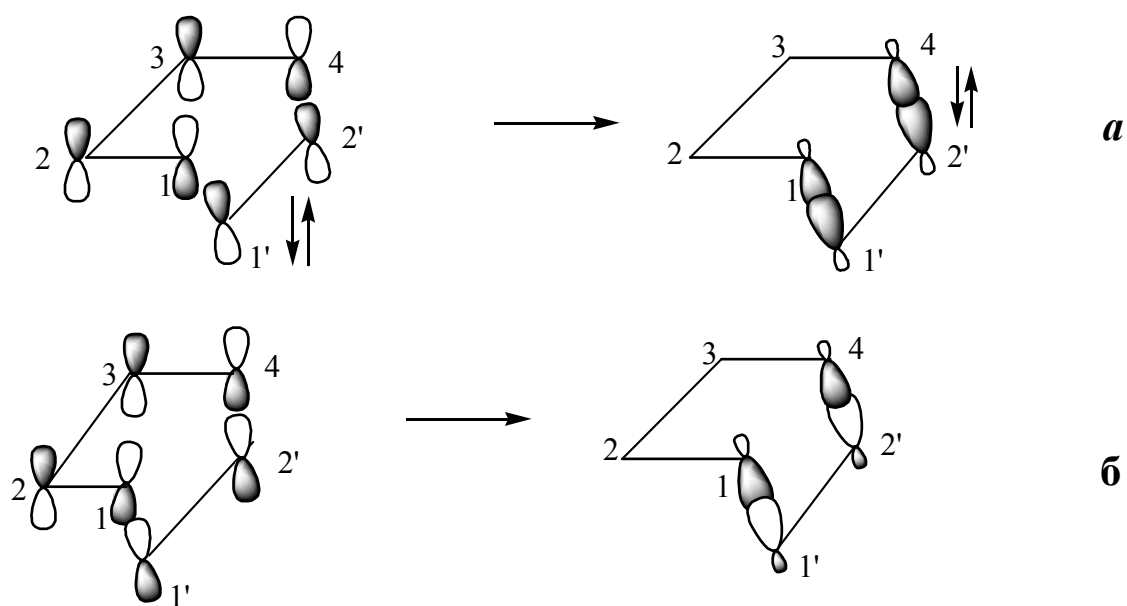


Рис.77. Образование связывающей (*а*) и разрыхляющей (*б*) σ -МО за счет синфазного и противофазного взаимодействия НСМО диена и ВЗМО диенофила

Факт протекания реакции диенового синтеза можно понять лишь тогда, когда учтены все взаимодействия, изображенные на

рис.75-77. Все изображенные на этих рисунках трансформации протекают одновременно, поэтому реакционная система переходит в продукт реакции через одно переходное состояние путем синхронного разрушения старых и образования новых связей.

Энергии стабилизации в реакции диенового синтеза возникают за счет взаимодействий ВЗМО диена и НСМО диенофила и НСМО диена и ВЗМО диенофила, т.е. в этом случае есть две пары взаимодействующих орбиталей. Вклад отдельных ВЗМО-НСМО взаимодействий в общую энергию стабилизации может быть различным (рис.78).

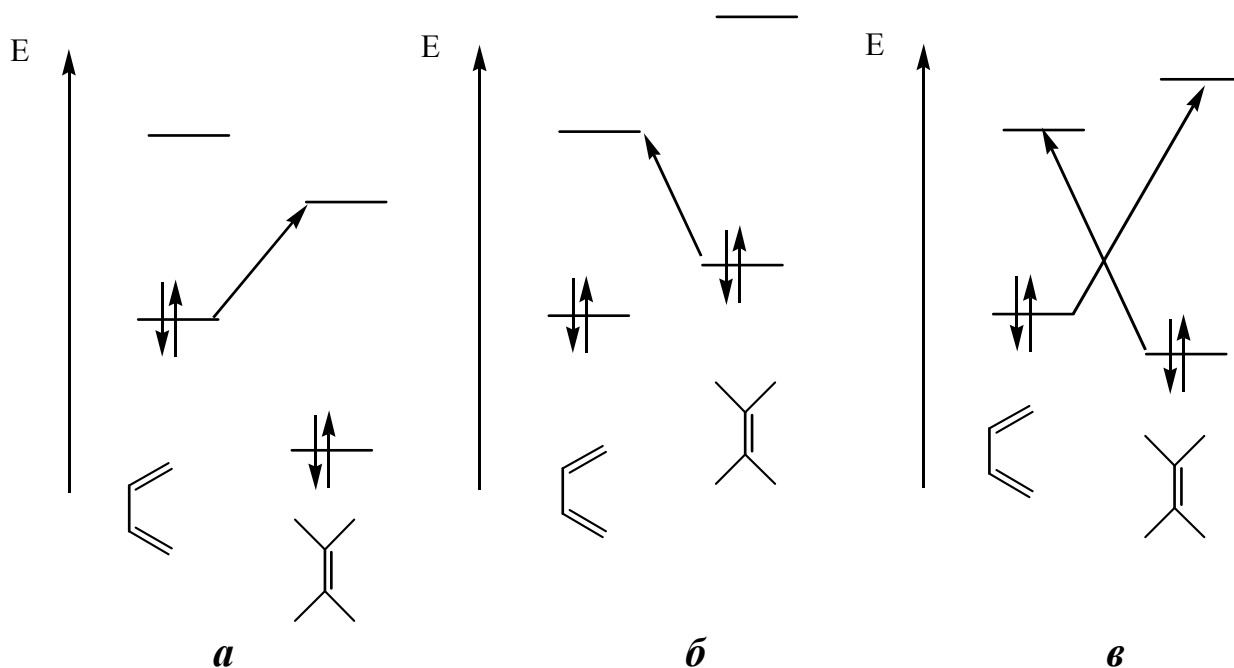


Рис.78. Относительное расположение граничных орбиталей в реакции диенового синтеза: *а* - в системе преобладает взаимодействие между ВЗМО диена и НСМО диенофила; *б* - в превращении определяющим является взаимодействие ВЗМО диенофила и НСМО диена; *в* - случай симметричного расположения граничных орбиталей реагентов

В зависимости от донорно-акцепторных свойств диенов и диенофилов различают три типа реакций диенового синтеза:

- «диен - донор, диенофил – акцептор», когда во взаимодействующей системе определяющим является взаимодействие между ВЗМО диенов и НСМО диенофилов (рис.78а);

- «диен – акцептор, диенофил – донор», когда в энергию стабилизации преимущественный вклад вносит взаимодействие между ВЗМО диенофилов и НСМО дианов (рис.78б);

- «нейтральный», когда оба ВЗМО-НСМО взаимодействия вносят соизмеримый вклад в энергию стабилизации (рис.78в).

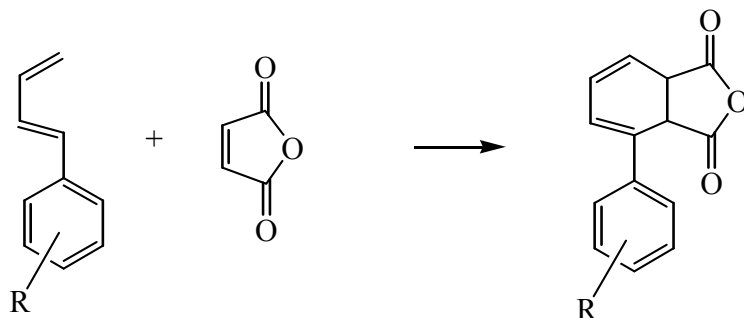
В реакциях типа «диен - донор, диенофил – акцептор» электронодонорные заместители в диене, повышая энергетический уровень ВЗМО, и электроноакцепторные – в диенофиле, понижая энергетический уровень НСМО, способствуют увеличению энергии стабилизации и тем самым ускоряют реакцию.

В реакциях типа «диен – акцептор, диенофил – донор» ситуация прямо противоположная. В этом случае электроноакцепторные заместители в диене и электронодонорные – в диенофиле ускоряют взаимодействие.

В реакциях «нейтрального» диенового синтеза и донорные, и акцепторные заместители в реагентах, уменьшая одно ВЗМО-НСМО взаимодействие и усиливая другое, приводят к увеличению реакционной способности.

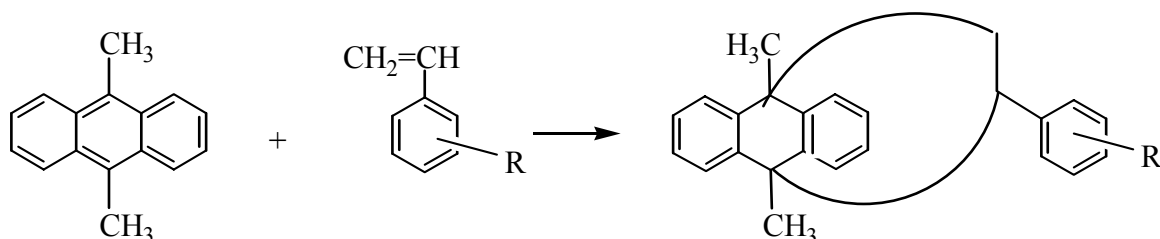
Имеющиеся данные подтверждают существование всех трех типов реакций диенового синтеза.

Так, реакционная способность 1-арил-бутадиенов в реакции с малеиновым ангидридом:



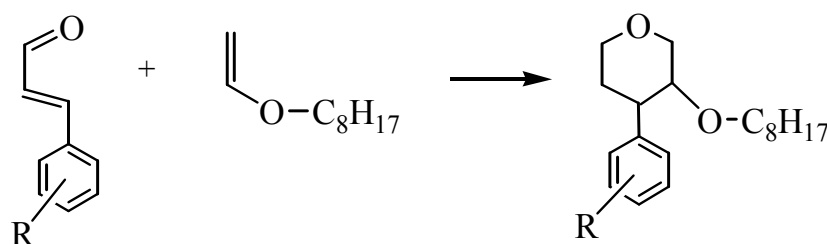
в диоксане-1,4 при 45⁰С описывается уравнением Гаммета при использовании электрофильных констант заместителей с величиной реакционной константы, равной –0,62.

Активность 9,10-диметилантрацена при взаимодействии со стиrolами:



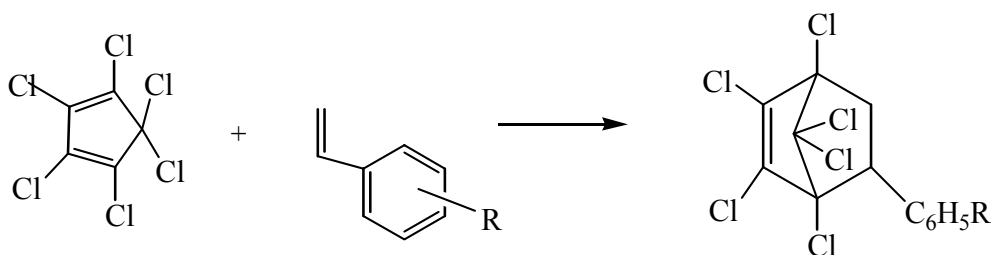
в диоксане-1,4 при 130⁰С описывается при использовании нуклеофильных констант заместителей с реакционной константой +0,69. Знаки реакционных констант в этих реакциях указывают, что электронодонорные заместители в диене и электроноакцепторные – в диенофиле ускоряют реакции. Указанные превращения относятся к реакциям типа «диен - донор, диенофил – акцептор».

Величина реакционной константы для реакций арилзамещенных акролеинов с винилоктиловым эфиром:



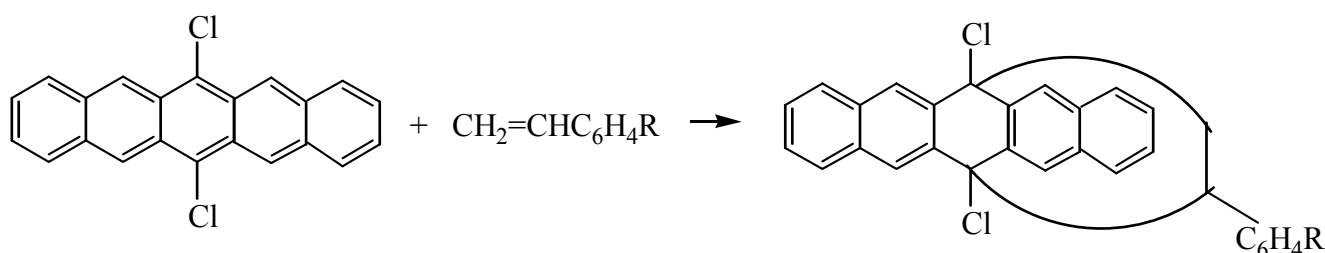
равна +0,71. В указанной реакции принимает участие гетеродиеновая система.

Для реакций гексахлорциклопентадиена со стиrolами



в диоксане при 130⁰С величина реакционной константы оказалась равной –0,28. Знаки реакционных констант в приведенных примерах указывают на то, что электроноакцепторные заместители в диене и электронодонорные - в диенофиле ускоряют реакцию. Эти превращения относятся к реакциям типа «диен – акцептор, диенофил – донор».

Примером реакции «нейтрального» диенового синтеза может быть взаимодействие 6,13-дихлорпентацена со стиrolами:



В табл.19 приведены данные по влиянию заместителей в стиrolах на константы скорости этих реакций.

Таблица 19

Константы скорости реакций второго порядка k (л/(моль·с)) для реакций 6,13-дихлорпентацена со стиrolами $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ в толуоле при 60⁰С

R	<i>n</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>n</i> -Br	H	<i>n</i> -CH ₃	<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N
$k \cdot 10^5$	95,0	67,7	37,6	27,0	40,5	92,7

Как видно из данных табл.19 в приведенном случае реакционная способность стиrolов возрастает при введении в их ароматическое ядро и донорных, и акцепторных заместителей.

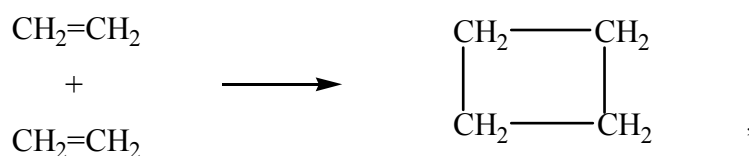
3.7. Сохранение орбитальной симметрии

Приведенные в разд.3.6 примеры трансформации взаимодействующих орбиталей позволяют понять принципы протекания элементарных актов химических реакций. Во всех

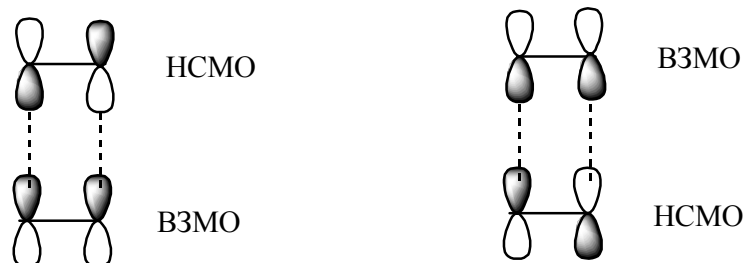
рассмотренных нами случаях соблюдался один важный принцип: новые связывающие МО возникали за счет синфазного перекрывания АО взаимодействующих центров; новые разрыхляющие МО образовывались за счет противофазного перекрывания АО реагирующих атомов. Указанная ситуация сохранялась на всем пути реакции, т.е. то состояние орбитальной симметрии, которое было в реагентах, не менялось в ходе реакции. Данное обстоятельство характеризует важнейший принцип протекания термических химических реакций. Известный американский химик-органик Г.Клопман назвал его правилом «соответствия»: «Для реакций, протекающих по некоторому разрешенному реакционному пути, все взаимодействующие пары орбиталей должны соответствовать друг другу».

В результате осознания принципа сохранения орбитальной симметрии были поняты механизмы многих многоцентровых реакций, в частности перициклических (Перициклическими называют такие реакции, при которых реорганизация связей происходит по периметру многоугольника, образованного атомами, участвующими в формировании переходного состояния. Примером такой реакции является диеновый синтез.) В этих реакциях указанный принцип позволил понять обстоятельства, когда возможна многоцентровая синхронная реакция. Для этого достаточно сравнить реакцию диенового синтеза и реакцию димеризации этилена с образованием циклобутана.

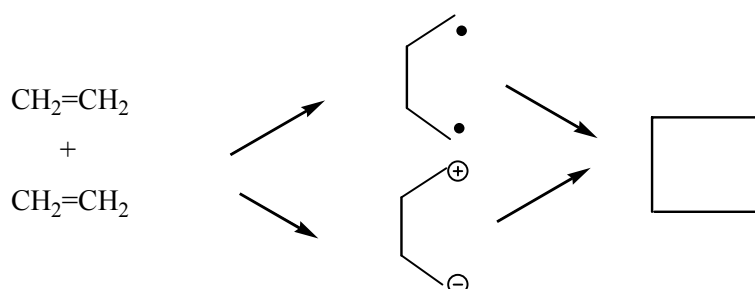
В реакции диенового синтеза, как это уже было отмечено, правило «соответствия» соблюдается для всех пар взаимодействующих орбиталей. Если же рассмотреть реакцию димеризации этилена:



то здесь выполнение правила «соответствия» невозможно:



Перекрытие АО во взаимодействующих орбиталях для одной пары атомов углерода осуществляется синфазно, для другой пары – противофазно. При анфасном сближении двух молекул этилена синхронное образование двух новых углерод-углеродных связей невозможно, и указанное взаимодействие приобретает стадийный характер:



В качестве промежуточных продуктов при этом образуются бирадикалы или биполярные ионы (природа интермедиатов зависит от характера заместителей в алкенах), которые во второй стадии могут образовывать молекулу циклобутана. Отметим, что образование промежуточных продуктов, подобных приведенным выше, как правило, связано с развитием процессов образования побочных продуктов.

Р.Вудвард и Р.Хофман одними из первых стали широко использовать принцип сохранения орбитальной симметрии для объяснения и предсказания большого круга химических реакций.

Роберт Бернс Вудворд (1917-1979гг.) – «непревзойденный король синтеза», профессор Гарвардского университета - был известным американским химиком-органиком. Р.Вудворд много и плодотворно работал в области химии природных соединений. Им осуществлен полный синтез хинина (1947), холестерина и кортизона (1951), стрихнина (1954), хлорофиллов **а** и **в** (1960), витамина В₁₂ (1971). Им были расшифрованы структуры таких важнейших антибиотиков, как пенициллин (1945), тетрациклин и ауреомицин, биомицин (1952), олеандомицин (1960), стрептомицин (1963), тетрадоксин (1964). В 1965 году удостоен Нобелевской премии по химии «за выдающийся вклад в искусство органического синтеза».

Роланд Хофман (1937) – крупный американский физикохимик, видный специалист в области теоретической химии. С 1991г. является иностранным членом Российской Академии наук.

Разработанный Вудвордом и Хофманом принцип сохранения орбитальной симметрии получил название правила Вудворда-Хофмана.

Р. Хофман и К. Фукуи совместно были удостоены Нобелевской премии в 1981г.

В настоящее время правило «соответствия» (или принцип сохранения орбитальной симметрии) стало фундаментальным положением теоретической органической химии.

3.8. Зарядный и орбитальный контроль реакций

В качестве факторов, определяющих реакционную способность, нами были рассмотрены кулоновские и орбитальные межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия. Уже из признания двух факторов, влияющих на активность, следует, что могут встречаться случаи, когда по энергетическому вкладу в высоту активационного барьера превращения кулоновские взаимодействия преобладают над орбитальными, и возможны ситуации обратного характера, когда орбитальные взаимодействия будут более значимыми по сравнению с кулоновскими.

В соответствии с рассмотренными двумя случаями различают зарядный (зарядовый) и орбитальный контроль химических реакций.

Рассмотрим посылки, приводящие к контролю химических превращений тем или иным эффектом. Интенсивность донорно-акцепторных орбитальных взаимодействий тем выше, чем меньше разница в энергиях ВЗМО и НМСО реагентов. С другой стороны, кулоновские силы между реагирующими центрами тем сильнее, чем большие величины зарядов они имеют. Следовательно кулоновские взаимодействия контролируют ход реакции тогда, когда реагенты являются соединениями с пониженной донорностью и акцепторностью, а реакционные центры несут относительно большие заряды. Если же на реакционных атомах величины зарядов малы, а реагенты обладают высокими электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, то взаимодействия будут контролироваться орбитальными эффектами.

Исторически первым, и наиболее последовательно, возможность контроля реакционной способности различными эффектами отметил Р.Пирсон. В 60-х годах прошлого столетия он ввел понятия «жестких» и «мягких» кислот и оснований (табл.20) и предложил рассматривать химические реакции как результат такого кислотно-основного взаимодействия. На основании экспериментальных данных Р.Пирсон установил, что жесткие кислоты взаимодействуют предпочтительно с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями.

Ряд кислот (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , SO_2 , NO^+ , R_3C^+ , C_6H_5^+) и оснований ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-}) Пирсон отнес к промежуточным случаям.

Критерии для определения мягких и жестких
кислот и оснований

<i>Жесткие кислоты</i>	<i>Мягкие кислоты</i>
малая поляризуемость высокая электроотрицательность малый радиус атома малое сродство к электрону Примеры: H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, $B(OR)_3$, AlR_3, $AlCl_3$, AlH_3, RSO_2^+, SO_3, RPO_2^+, Cl^{7+}, I^{7+}, Cr^{6+}, RCO^+, CO_2, $N\equiv C^+$	высокая поляризуемость малая электроотрицательность большой радиус атома большое сродство к электрону Примеры: Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, RS^+, RSe^+, I^+, Br^+, HO^+, RO^+, I_2, Br_2, $C\equiv C$ в электроноакцепторных алкенах, радикалы, карбены, нульвалентные металлы.
<i>Жесткие основания</i>	<i>Мягкие основания</i>
малая поляризуемость высокая электроотрицательность малая электронодонорность Примеры: H_2O, HO^-, F^-, CH_3COO^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2, NH_2-NH_2, NH_2^-.	высокая поляризуемость малая электроотрицательность высокая электронодонорность Примеры: R_2S, RSH, RS^-, R_2Se, $RSeH$, RSe^-, I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, CO, электронодонорные олефины, ароматические соединения, H^-, R_3C^-.

К моменту введения Пирсоном принципа жестких и мягких кислот и оснований теоретические представления в области органической химии еще не позволяли осознавать, что в химических реакциях возможен контроль хода превращения различными эффектами. Представления Пирсона – это своего рода попытка понять, почему в однотипных превращениях либо наблюдаются различные ряды активности соединений, либо меняются даже пути превращения.

В современном понимании то, что жесткие кислоты предпочтительно реагируют с жесткими основаниями означает, что в этих превращениях преобладает зарядный контроль. Преимущественное взаимодействие мягких кислот с мягкими основаниями соответствует орбитальному контролю реакций. Хотя в настоящее время существует более глубокая база для понимания принципа жестких и мягких кислот и оснований, тем не менее представления Пирсона продолжают использоваться достаточно широко, особенно в синтетической органической химии.

Возможность контроля за ходом реакций либо кулоновскими, либо орбитальными взаимодействиями создает основу для

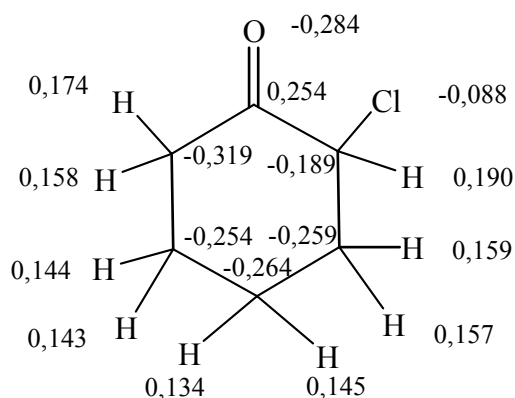
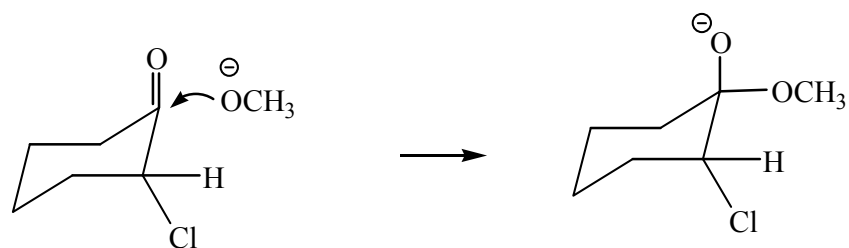


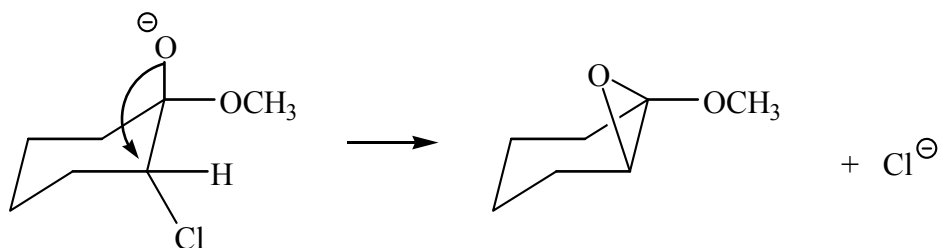
Рис.79. Распределение зарядов в молекуле α -хлорциклогексанона по данным полуэмпирического квантово-химического расчета AM1

понимания различного протекания превращений, которое наблюдается в ряде случаев. Так, в начале 3-й главы было отмечено, что α -галогидкетоны с нуклеофилами различной природы реагируют совершенно по различным направлениям. Рассмотрим эту ситуацию подробнее.

На рис.79 дано распределение зарядов в молекуле α -хлорциклогексанона. Наивысший положительный заряд в молекуле α -хлорциклогексанона сосредоточен на карбонильном атоме углерода. Поэтому атака на молекулу такого нуклеофила, как метилат-анион, направлена на карбонильный атом углерода. Этому способствуют кулоновские взаимодействия:

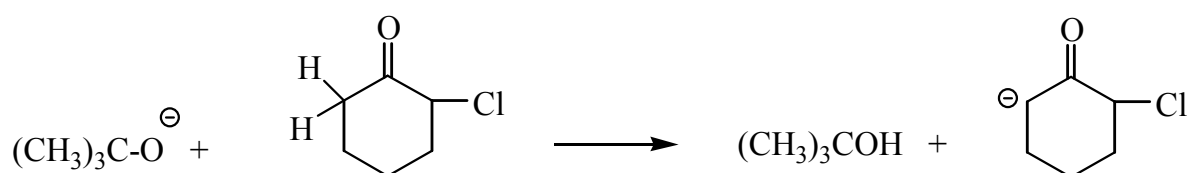


Возникший анионный атом кислорода далее атакует атом углерода, связанный с хлором. Происходит замещение атома хлора на атом кислорода:

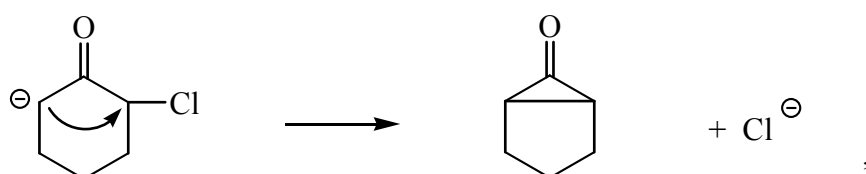


В результате данного превращения формируется оксиановая система.

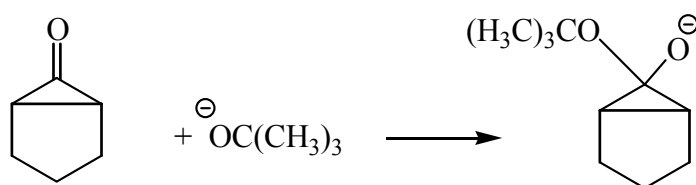
Иная картина наблюдается при взаимодействии с α -хлорциклогексанона с другим нуклеофилом *трет*-бутилат-анионом. В *трет*-бутилат-анионе метильные группы создают стерические препятствия для сближения с карбонильным атомом углерода. Поэтому нуклеофил атакует стерически наиболее доступный, но в то же время наиболее электрофильный атом водорода:



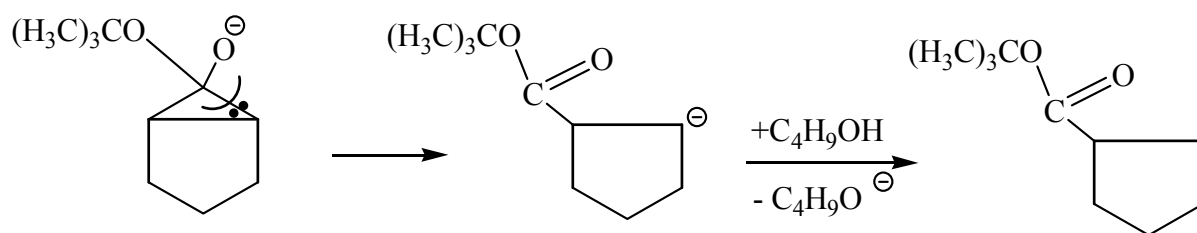
Данное взаимодействие сопровождается отрывом протона от молекулы α -хлорциклогексанона и образованием в качестве промежуточного соединения карб-аниона. Карб-анионный центр внутримолекулярно атакует атом углерода, связанный с хлором:



в результате чего образуется новый промежуточный продукт – циклопропанон (бицикло[1,0,3]гексанон-2). Образовавшаяся молекула вновь атакуется *трет*-бутилат-анионом - и образуется анион полукетала:

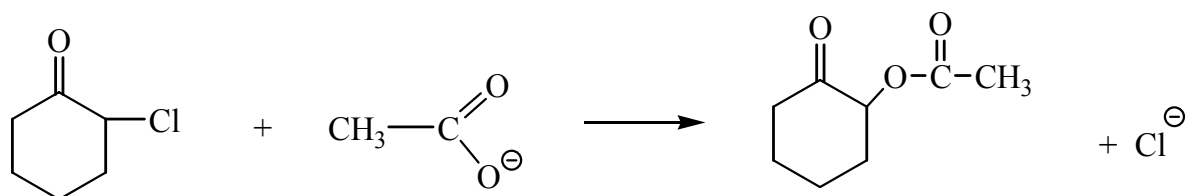


Анион полукетала претерпевает процесс β -распада с образованием карб-аниона, реакция которого с молекулой *трет*-бутилового спирта приводит к *трет*-бутиловому эфиру циклопентанкарбоновой кислоты:



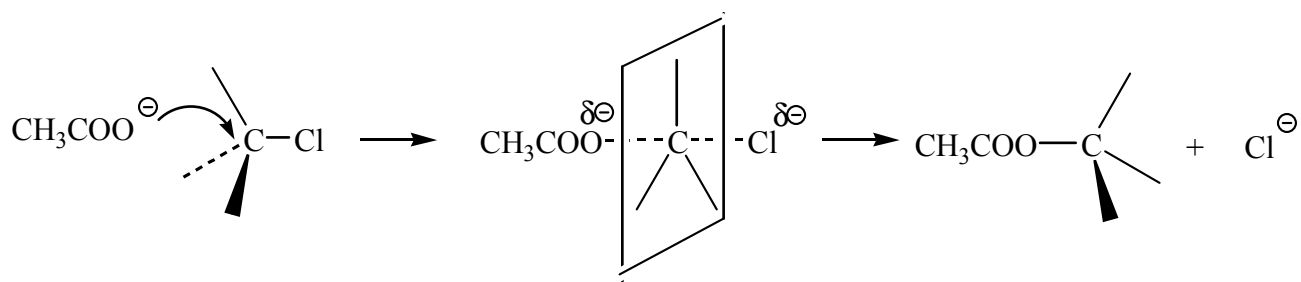
Направления превращений алколят-анионов в рассмотренных реакциях определялись тем фактом, что на первых стадиях этих взаимодействий осуществлялся кулоновский контроль. Зарядные взаимодействия определяли природу первичных интермедиатов, и в зависимости от их природы реализовывался тот или иной маршрут превращения.

Атомы кислорода в алколят-анионах несут большой отрицательный заряд. В анионах карбоновых кислот этот заряд делокализован. Как отмечалось в начале этой главы, реакции α -галогенкетон с анионами карбоновых кислот отличаются от взаимодействия α -галогенкетон с алколят-анионами: в последнем случае превращения идут по пути бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (механизм S_N2):



Как видно из распределения электронной плотности в молекуле α -хлорциклогексанона (рис.79), данный путь реакции не может быть результатом зарядного контроля превращения. Атакуемый атом углерода несет частичный отрицательный заряд, и в ходе сближения реакционных центров требуются затраты энергии на преодоление кулоновских сил отталкивания. Возникает вопрос: почему вообще это направление реализуется, поскольку электроноакцепторные свойства π -связи карбонильной группы изначально более высокие, чем связи C-Cl? Как оказалось, ответ кроется в динамике изменения энергетического уровня НСМО связи C-Cl в ходе реакции.

Трансформация орбиталей в реакциях нуклеофильного присоединения к двойным связям нами была рассмотрена выше. Теперь в поле нашего интереса - изменение орбиталей в ходе бимолекулярного нуклеофильного замещения (рис.80). В этой реакции идет атака на атом углерода, содержащий замещаемую группу, нуклеофильным центром с тыла. Превращение включает два одновременных процесса: образование связи между нуклеофильным центром и атомом углерода и гетеролитический разрыв связи углерод - замещаемая группа:



Разрыв связи C-Cl сопровождается увеличением заселенности АО атома хлора в ВЗМО (рис.80a), при этом характер изменений в

структуре НСМО противоположный. Процесс гетеролиза характеризуется и понижением энергетического уровня НСМО, и повышением энергетического уровня ВЗМО. Одновременно на атоме углерода возникает частичный положительный заряд, а на атоме хлора – отрицательный. Полный разрыв связи приводит к образованию из НСМО и ВЗМО связи С-Cl двух новых АО: занятой АО, локализованной на атоме хлора, который при этом несет заряд, равный -1 , и вакантной АО, локализованной на атоме углерода, несущем заряд $+1$.

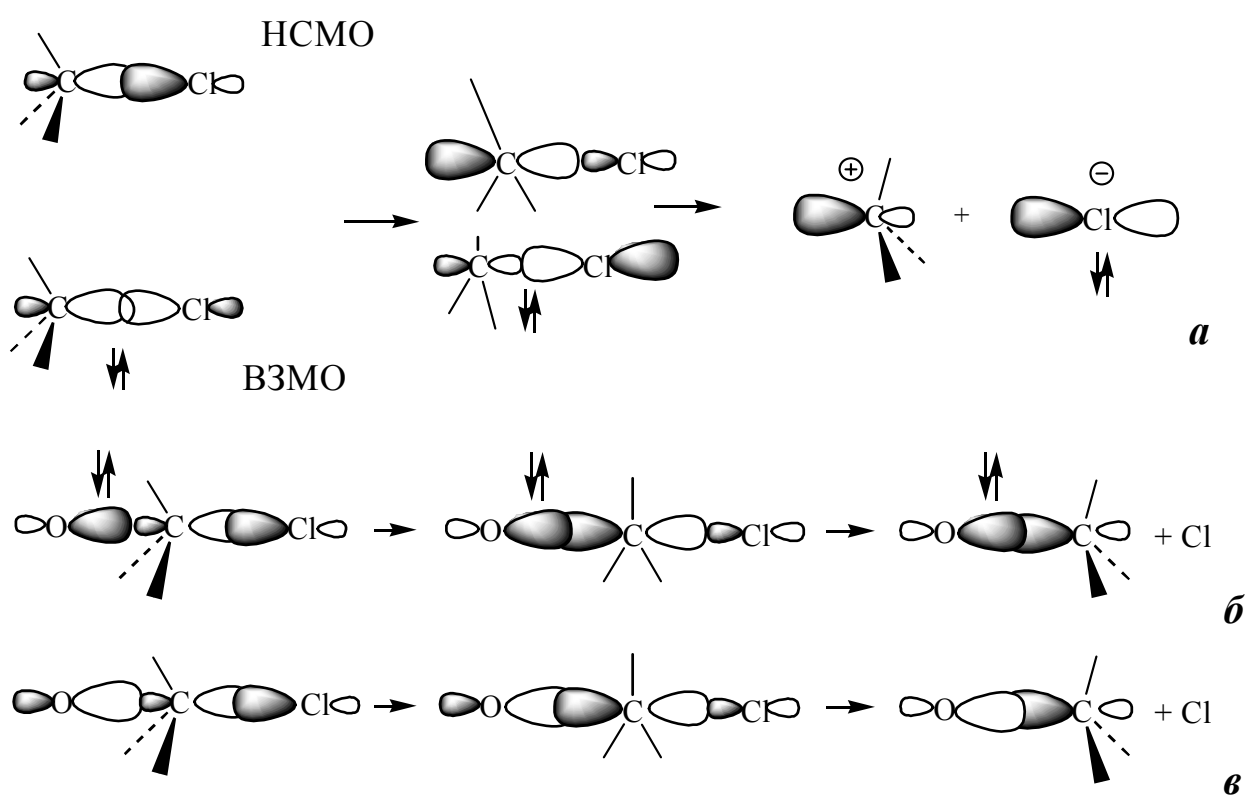


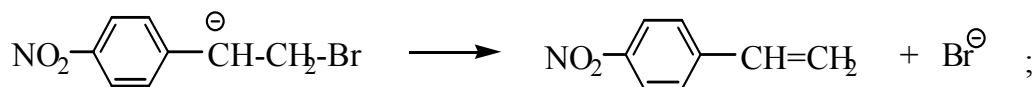
Рис.80. Трансформация орбиталей в реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в результате атаки неподеленной пары кислорода связи С-Cl: *а* - изменение ВЗМО и НСМО связи С-Cl в процессе ее гетеролиза; *б* - формирование связывающей МО связи О-С в результате синфазного перекрывания занятой АО кислорода и НСМО связи С-Cl; *в* - образование разрыхляющей МО связи О-С в результате противофазного перекрывания АО кислорода и НСМО связи С-Cl

Связывающая орбиталь связи O-C возникает в результате первоначального перекрывания занятой АО атома кислорода с малой лопастью sp^3 -гибридной вакантной АО атома углерода, принадлежащей НСМО связи C-Cl (рис.80б). Вакантная орбиталь связи O-C образуется в результате противофазного перекрывания АО реагирующих центров (рис.80в).

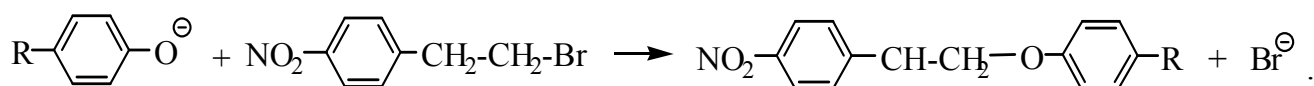
Тот факт, что при разрыве связи C-Cl на атоме углерода формируется положительный заряд и, что разрыв этой связи сопровождается увеличением электроноакцепторных свойств НСМО, позволяет понять, почему становится возможной эта реакция. По мере разрыва связи C-Cl первоначальное кулоновское отталкивание реакционных центров сменяется притяжением и происходит увеличение интенсивности донорно-акцепторных взаимодействий. Как показали специальные квантово-химические расчеты, проведенные К.Фукуи, выигрыш в энергиях стабилизации в ходе подобных процессов превосходит выигрыш за счет кулоновских взаимодействий. С учетом этого реакции нуклеофильного замещения трактуются как реакции, контролируемые орбитальными взаимодействиями.

Интересен следующий пример по конкуренции зарядного и орбитального контроля в химических реакциях. Реакции замещенных фенолят-анионов с 1-(4-нитрофенил)-2-бромэтаном протекают по двум направлениям:

1)



2)



В первой реакции фенолят-анионы выступают как основания, и это направление реакции связано с зарядным контролем. Вторая реакция протекает по механизму S_N2 . Подобные реакции подчиняются орбитальному контролю. В табл.21 приведены данные по влиянию заместителей в фенолят-анионах на конкуренцию этих двух реакций.

Электронодонорные заместители в фенолят-анионе увеличивают частичный отрицательный заряд на атоме кислорода. Как видно из данных табл.21, чем больше заряд на атоме кислорода фенолят-аниона, тем в большей степени атака направлена на протон бромида. С увеличением электроноакцепторного характера заместителей в фенолятах, т.е. с уменьшением частичного отрицательного заряда на атоме кислорода, направление отщепления подавляется и начинает преобладать направление замещения.

Таблица 21

Соотношение «отщепление : замещение» в реакциях
замещенных фенолят-анионов $R-C_6H_4-O^-$
с 1-(4-нитрофенил)-2-бромэтаном

R	$\frac{\text{отщепление}}{\text{замещение}}$
<i>n</i> -CH ₃ O	0,94
<i>n</i> -CH ₃	0,93
H	0,86
<i>n</i> -Br	0,52
<i>n</i> -CH ₃ CO	0,30
<i>n</i> -NO ₂	0,20

* * *

Нами были рассмотрены процессы трансформации орбиталей в ряде наиболее важных реакций. При этом внимание акцентировалось не только на образовании новых связей, но и на

разрушении старых связей. Метод энергий стабилизации позволяет оценить энергетику процессов образования новых связей. Энергетические затраты, связанные с разрушением системы старых связей, в использованных подходах в явном виде не учитывались. Тем временем полное понимание явлений изменения активности в различных реакционных сериях невозможно без учета этих эффектов. Обсуждению влияния процессов разрушения старых связей в химических превращениях на высоту энергетического барьера реакций посвящена следующая глава.

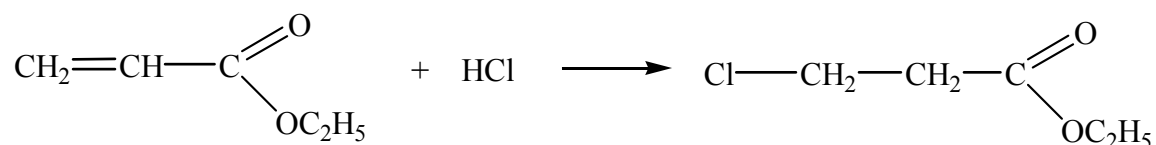
Вопросы для проверки знаний

1. Произведите сопоставление орбиталей π -связей в молекулах этилена, пропилена и изобутилена. Какие отличия в строении ВЗМО и НСМО наблюдаются у указанных соединений.

2. Схематично изобразите относительное расположение энергетических уровней орбиталей π -связей изобутилена и ацетона. В чем проявляется их сходство и различие?

3. С позиций орбитальных взаимодействий рассмотрите присоединение бромистого водорода и молекулы брома к *цис*-бутену-2. Каковы различия в этих превращениях?

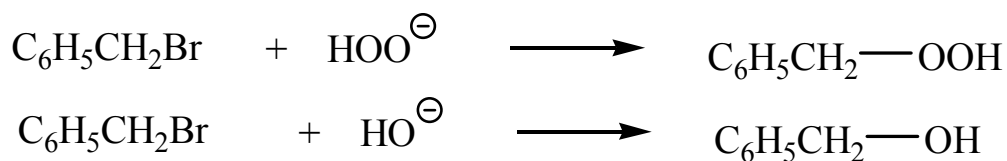
4. Присоединение хлористого водорода к этилакрилату протекает с нарушением правила Марковникова:



В чем причина этого явления?

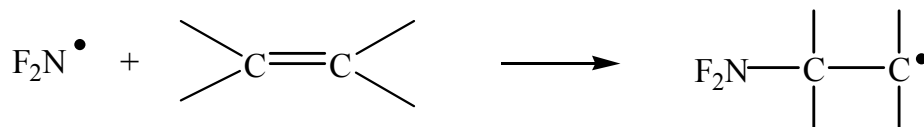
5. С позиций орбитальных взаимодействий дайте объяснение причины более высокой активности изобутилена в катионной полимеризации по сравнению с пропиленом.

6. В реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения атома брома в бромистом бензиле гидропероксид-анион в 50 раз активнее гидроксильного:



В чем причина повышенной реакционной способности гидропероксид-аниона по сравнению с гидроксильным анионом?

7. Относительные константы скоростей реакций присоединения дифтораминометильных радикалов к олефинам



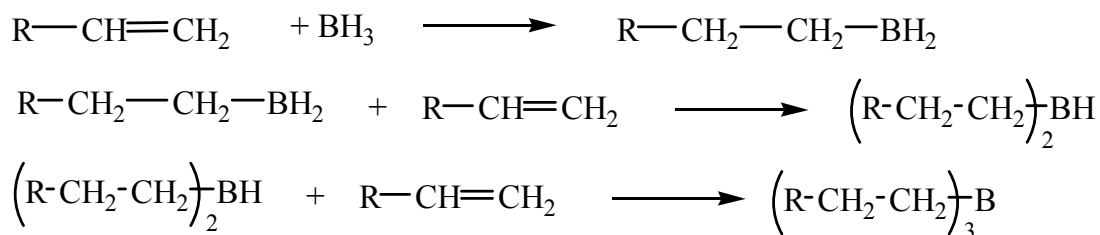
имеют следующие значения:

Олефин	$k_{\text{отн.}}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,00
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	4,4
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	10,3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	33,6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	87,5

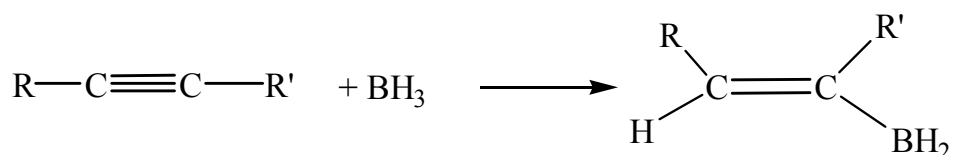
В реакциях с метильным радикалом ряд активности указанных алкенов становится обратным. Каковы причины обращения рядов активности алкенов с указанными двумя радикалами?

8. Метакрилонитрил $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ при нормальных условиях представляет собой устойчивую жидкость. В присутствии амида натрия H_2NNa он при -75°C практически моментально и полностью превращается в полимер со средней молекулярной массой 10^5 . Почему амид натрия инициирует полимеризацию метакрилонитрила? Рассмотрите взаимодействие граничных орбиталей на стадии инициирования полимеризации и на стадии роста цепи.

9. Боран BH_3 присоединяется к 1-алкенам (α -олефинам) против правила Марковникова:



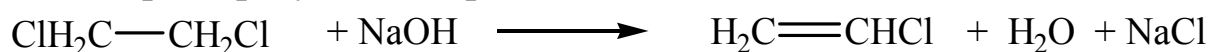
При присоединении бора по двойной связи замещенных ацетиленов образуются продукты *цис*-присоединения:



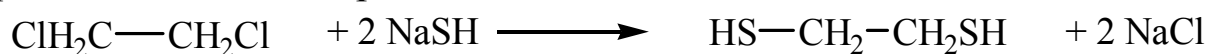
На основе рассмотрения взаимодействия граничных орбиталей реагентов объясните приведенные экспериментальные данные. При ответе учтите наличие у атома бора вакантной *p*-орбитали.

10. Объясните понятия «зарядовый контроль» и «орбитальный контроль».

11. При реакции 1,2-дихлорэтана со спиртовым раствором едкого натра образуется хлористый винил:



Реакция же с бисульфидом натрия в тех же условиях приводит к образованию 1,2-димеркаптоэтана:



Чем обусловлено различное протекание превращений в рассматриваемых случаях?

4. ПОДХОД К ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С ПОЗИЦИЙ ЭНЕРГИЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ

4.1. Разрушение связей и барьер потенциальной энергии на пути реакции

В ходе химических реакций происходит разрушение системы старых связей и образование новых связей. Учет этих двух явлений позволяет понять причину возникновения энергетического барьера на пути реакции. В качестве примера рассмотрим элементарную реакцию



Гипотетически представим данное превращение как двухстадийный процесс. На первой стадии реакции атом хлора находится далеко от молекулы водорода и в силу этого не влияет на изменение общей энергии системы. На этой стадии будем увеличивать расстояние между атомами водорода R_1 и в итоге разведем их в пространстве на такое расстояние, чтобы все три частицы перестали взаимодействовать друг с другом. При этом будет затрачена энергия, равная энергии диссоциации молекулы водорода, которая составляет 104 ккал/моль. Изменение энергии молекулы водорода при изменении расстояния между атомами выражается кривой Морзе. Для обсуждаемого случая



изменение энергии системы приведено на рис.81.

На второй стадии реакции будем сокращать расстояние R_2 между атомом хлора и одним из атомов водорода, второй атом водорода будет находиться на большом расстоянии от них. При сближении атома водорода и атома хлора будут перекрываться

однократно занятые $1s$ -атомная орбиталь водорода и $3p$ -атомная орбиталь хлора, что приводит к образованию молекулы хлористого водорода.

При этом выделится энергия, численно равная энергии диссоциации хлористого водорода – 103 ккал/моль. Изменение энергии рассматриваемой системы вновь может быть изображено кривой Морзе (рис.82).

В ходе рассматриваемой химической реакции одновременно происходят два процесса – сокращается расстояние R_2 между атомом хлора и одним из атомов водорода и в то же время увеличивается расстояние R_1 между атомами водорода. Отсюда следует, что для получения энергетического профиля реакции необходимо сложение кривых Морзе, изображенных на рис.81 и рис.82. Схематично это представлено на рис.83.

Из рис.83 видна причина возникновения активационного барьера на пути реакции: энергетические затраты при удлинении связи водород-водород превосходили выигрыш в энергии за счет

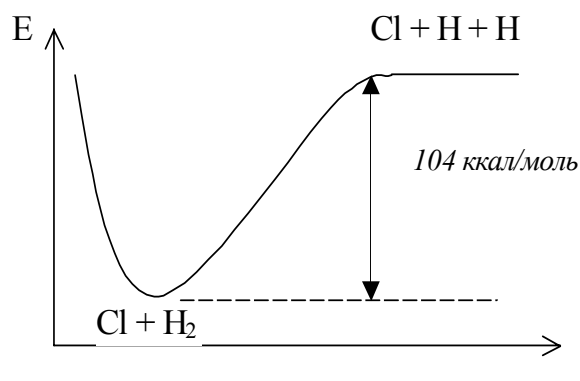


Рис.81. Изменение потенциальной энергии в системе $\text{Cl} + \text{H}_2$ при увеличении расстояния R_1 между атомами в молекуле водорода

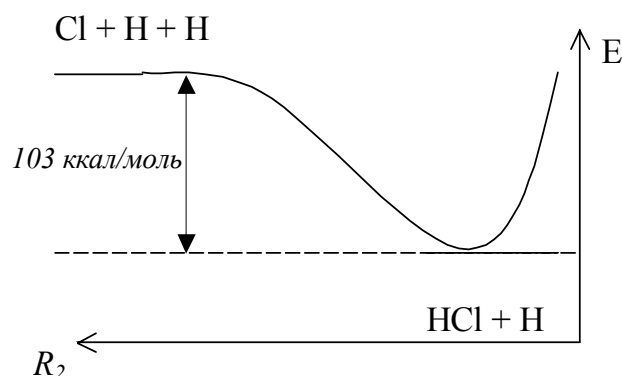


Рис.82. Изменение потенциальной энергии в системе $\text{Cl} + \text{H} + \text{H}$ при сокращении расстояния между атомом хлора и одним из атомов водорода

образования связи хлор-водород. Экспериментальная энергия активации для рассматриваемого случая равна 4,9 ккал/моль.

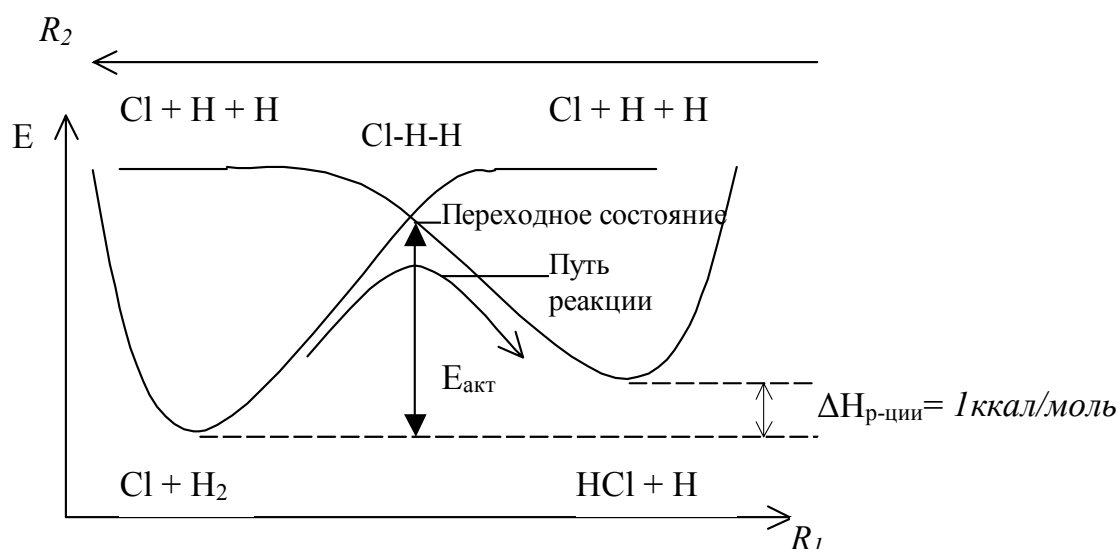


Рис.83. Изменение потенциальной энергии в ходе реакции $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$

Может возникнуть вопрос: насколько целесообразно учитывать различие в энергиях разрушающихся связей в однотипных реакциях? Для ответа на этот вопрос рассмотрим энтальпии гидрирования ряда непредельных соединений (табл.22).

Таблица 22

Энтальпии гидрирования (ΔH) ряда непредельных соединений

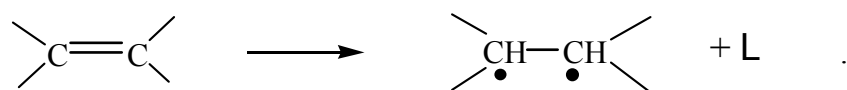
Соединение	$-\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Соединение	$-\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,82	<i>Цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	28,48
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	30,12	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	26,75
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	28,34	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	27,96
<i>Транс</i> - $\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	27,48	<i>Транс</i> - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	18,88

Из данных табл.22 следует, что энтальпии гидрирования зависят от структуры непредельного соединения. Различия в значениях теплоты реакции достигают почти 14 ккал/моль.

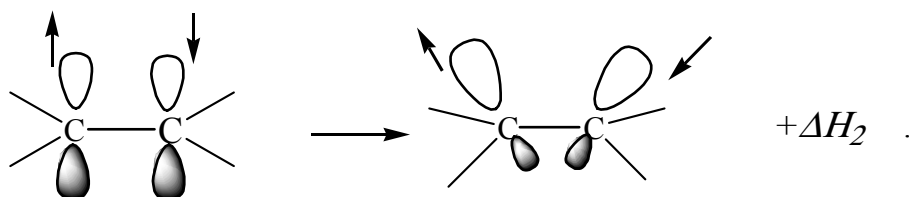
Для понимания причин наблюдаемых различий вновь рассмотрим следующую гипотетическую последовательность реакций. Первая стадия реакции заключается в диссоциации молекулы водорода на два атома водорода. Это эндотермический процесс, и энтальпия этого превращения ΔH_1 равна энергии диссоциации водорода:



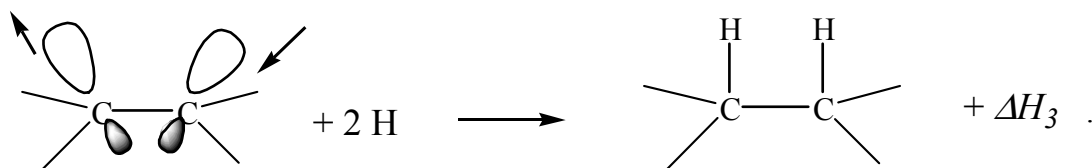
На второй стадии произведем локализацию π -электронов двойной связи на атомах углерода этиленовой системы, полагая, что неспаренные электроны на соседних атомах углерода не взаимодействуют ни друг с другом, ни с окружающими их заместителями. Это также эндотермический процесс, и он требует затрат энергии L , которая называется энергией локализации:



В результате гидрирования непредельных соединений образуются насыщенные соединения. При этом меняется характер гибридизации атомов углерода этиленовой системы: из sp^2 -гибридного состояния они переходят в sp^3 -гибридное состояние. Энтальпию этого процесса примем равной ΔH_2 :



На заключительной стадии происходит взаимодействие атомов водорода с регибридованным бирадикалом:



Последний процесс является экзотермическим. В ходе него выделяется энергия ΔH_3 , равная энергиям вновь возникающих связей (рис.84).

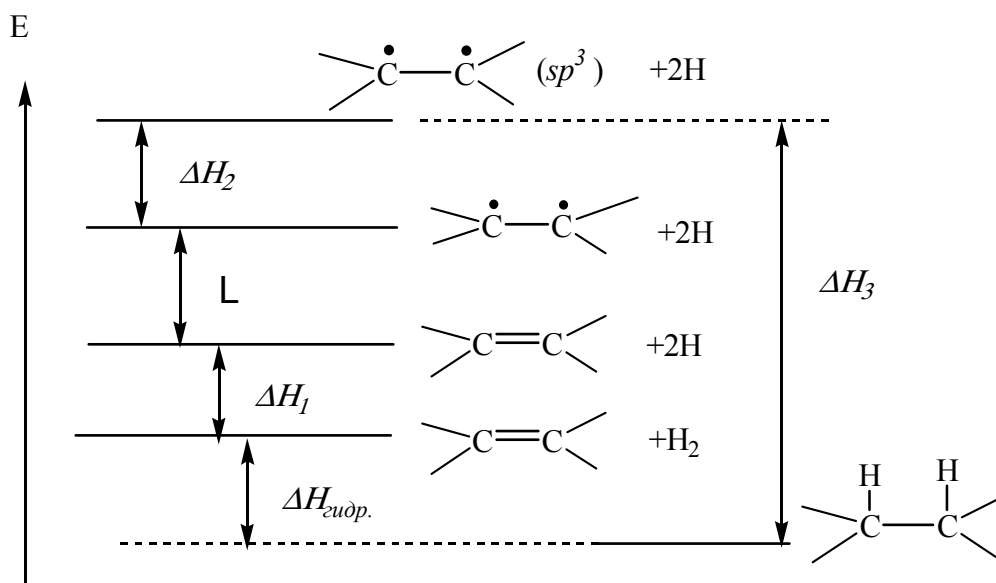
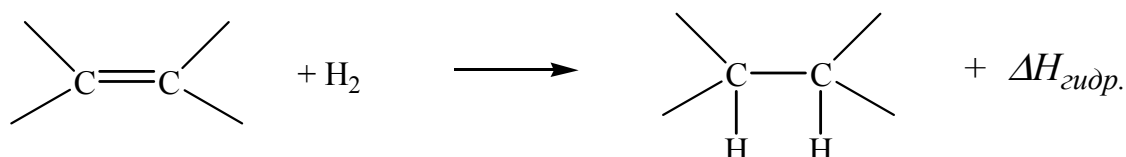


Рис.84. Диаграмма изменения потенциальной энергии в реакции гидрирования непредельных соединений

Энтальпия гидрирования $\Delta H_{гидр.}$ непредельных соединений



является алгебраической суммой (т.е. суммирование производится с учетом знаков слагаемых) энтальпий отдельных стадий:

$$\Delta H_{гидр.} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + L$$

Если рассматриваются энтальпии гидрирования ряда соединений (табл.22), то легко заметить, что различие в их величинах должно быть обусловлено различиями в энергиях локализации. Таким образом, мы приходим к заключению, что даже в ряду родственных соединений энергии разрушения системы старых связей могут отличаться на существенные величины.

Возникает вопрос: почему, например, гидрирование пропилена является менее экзотермической реакцией, чем гидрирование этилена? Наблюдаемое явление есть следствие сверхсопряжения π -электронов двойной углерод-углеродной связи с электронами С-Н-связей метильной группы. Это взаимодействие увеличивает электронную плотность на двойной связи. Но, как видно из приведенных данных (табл.22), эффект сверхсопряжения не ограничивается этим явлением. Происходит увеличение прочности двойной связи.

Чем больше метильных групп около двойной связи, тем большее количество С-Н-связей взаимодействует с π -электронами, тем выше прочность двойной связи, тем менее экзотермичен процесс гидрирования.

Замена атома водорода в молекуле этилена на ароматическое ядро приводит к их взаимному сопряжению – возникает π - π -взаимодействие. Эффект сопряжения существенно превышает эффект сверхсопряжения. Увеличение цепи сопряжения – переход от стирола к *транс*-стильбену – вызывает резкое возрастание энергии локализации. Следовательно, если в химических превращениях происходит разрушение двойной углерод-углеродной связи, подобно тому как это рассмотрено выше, то активность олефинов может зависеть от их энергий локализации. Экспериментальные данные подтверждают высказанные положения. Так, например, этилен быстро на холоде реагирует с бромом, аналогичная реакция с *транс*-стильбеном протекает медленно, хотя *транс*-стильбен является существенно более электронодонорным соединением, чем этилен. (Интересно отметить, что реакции непредельных соединений с галогенами определили название их как класса – «олефины». Olefiant (фр.) – маслообразующий. Исторически было установлено, что

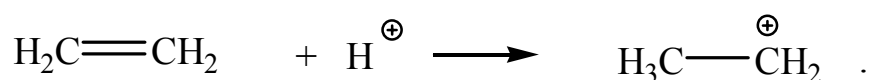
газообразные непредельные соединения при взаимодействии с галогенами образуют жидкие маслообразные продукты. Поэтому эти соединения были названы олефинами, т.е. маслообразующими.)

Проведенный анализ показывает, что энергии разрушения системы старых связей могут быть важной причиной возникновения энергетического барьера на пути химической реакции. Его высота определяет скорость взаимодействия. Отсюда возникает необходимость учета этого эффекта при интерпретации реакционной способности. Это положение в химии осознано достаточно давно. Уже в 1942г. Уэланд (Wheland G.M.) предложил на примере реакций электрофильного ароматического замещения учитывать энергии локализации как фактор, определяющий активность соединений.

4.2. Виды процессов локализации в химических превращениях

Механизм элементарных стадий химических реакций может быть различным. Например, при присоединении к непредельным соединениям потенциально возможны нуклеофильный, электрофильный, радикальный, синхронный механизмы. В зависимости от типа превращения процесс разрушения двойной связи протекает различно, и для количественной характеристики этого процесса необходимо использовать разные величины энергий локализации.

Рассмотрим взаимодействие протона с этиленом как пример электрофильного присоединения по двойной связи:



В ходе этого присоединения возникает новая С-Н-связь. Для ее образования необходимо сосредоточить на одном из атомов углерода пару электронов. Данный процесс называется анионной локализацией. Для ее осуществления надо полностью трансформировать исходную π -систему этилена. π -Электроны двойной связи находятся на связывающей МО, которой соответствует разрыхляющая МО.

Процесс локализации электронов на одном из атомов углерода сопровождается изменением энергий молекулярных орбиталей (происходит сближение энергий занятой и свободной молекулярных орбит), а также изменением заселенности атомов. При полном завершенном процессе анионной локализации (рис.85) возникают две атомные орбитали на двух атомах углерода, одна из которых заселена парой электронов, вторая - вакантна.

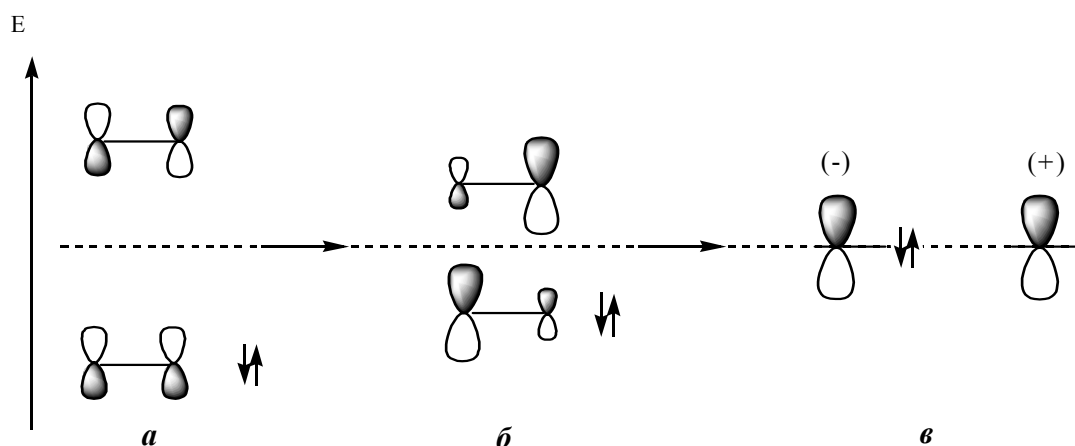
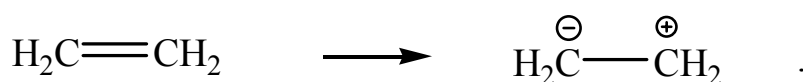


Рис. 85. Трансформация π -орбиталей этилена в ходе анионной локализации: *а* – исходное состояние; *б* – частично локализованное состояние; *в* – полностью локализованное состояние

На языке обычных графических формул этот процесс соответствует образованию биполярного иона (цвиттер-иона):



Сопоставим процессы анионной локализации в молекулах пропилена и этилена. Пропилен содержит у кратной связи электронодонорную метильную группу, что приводит к неэквивалентности атомов углерода двойной связи. Под влиянием метильной группы π -связь поляризуется уже в основном состоянии первый атом приобретает частичный отрицательный заряд, а второй – положительный (рис.86).

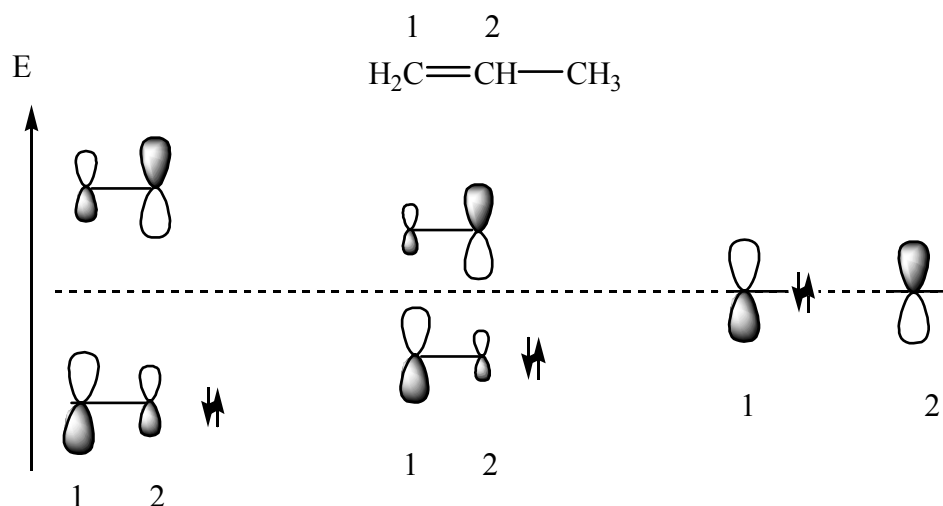
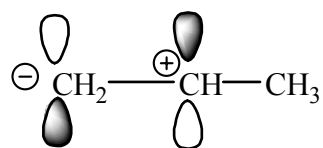


Рис.86. Трансформация π -орбиталей пропилена в ходе анионной локализации на первом атоме углерода

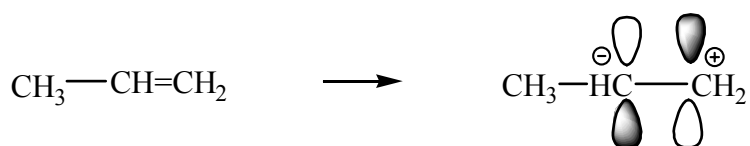
Сопоставление первого и второго атомов углерода в молекуле пропилена показывает, что процесс анионной локализации на первом атоме должен потребовать меньших энергетических затрат. Однако в данном случае процесс анионной локализации на первом атоме углерода облегчается не только за счет поляризации двойной связи в исходном состоянии. На втором атоме углерода молекулы пропилена в ходе этого процесса возникает вакантная p -орбиталь:



Второй атом углерода приобретает положительный заряд. Вакантная орбиталь будет взаимодействовать с С-Н-связями метильной группы (эффект сверхсопряжения). В результате этого взаимодействия выделяется энергия, система становится более стабильной. Здесь мы приходим к важному заключению: заместители у кратной связи влияют на энергию анионной локализации. Чем более электронодонорный заместитель находится у кратной связи этилена, тем сильнее поляризована углерод-углеродная связь, тем легче произвести процесс анионной локализации на первом атоме углерода замещенного этилена.

На основании изложенного можно сделать вывод, что введение акцепторных заместителей у кратной связи молекулы этилена будет влиять на энергию анионной локализации на первом атоме углерода непредельного соединения прямо противоположным образом: чем более акцепторными свойствами обладает заместитель у кратной связи этилена, тем больше энергия анионной локализации на первом атоме углерода.

Рассмотрим процесс анионной локализации на втором атоме углерода пропилена и сопоставим ее качественно с энергией анионной локализации на первом атоме. Локализация электронов на втором атоме приводит к системе:



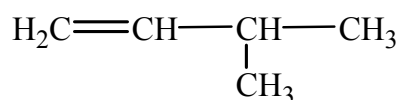
Для анионной локализации на втором атоме углерода неблагоприятна поляризация электронов в исходном состоянии. Следовательно, по сравнению с анионной локализацией на первом атоме для локализации пары электронов на втором атоме необходимо затратить больше энергии. Катионный центр пространственно удален от заместителя, и он не может эффективно

взаимодействовать с ним. Таким образом, для молекулы пропилена энергия анионной локализации на втором атоме будет больше, чем на первом атоме. Чем донорнее заместители у кратной связи этилена, тем выше это различие.

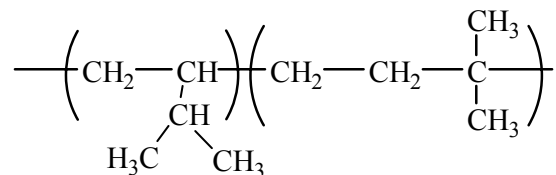
Здесь мы приходим к другому важному выводу: энергии анионной локализации зависят от того, на каком атоме по отношению к заместителю происходит процесс локализации пары электронов. Отмеченная закономерность характерна не только для процессов анионной локализации, но и для других видов локализаций.

В монозамещенных производных этилена с электроноакцепторными заместителями поляризация кратной связи противоположна по сравнению с пропиленом.

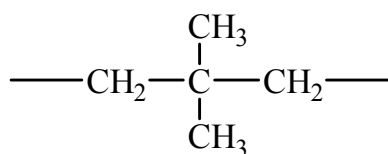
В результате понимания того, что энергия анионной локализации зависит от эффектов заместителей при катионном центре, раскрываются причины необычных явлений, которые встречаются в катионной полимеризации. Так, например, 3-метилбутен-1



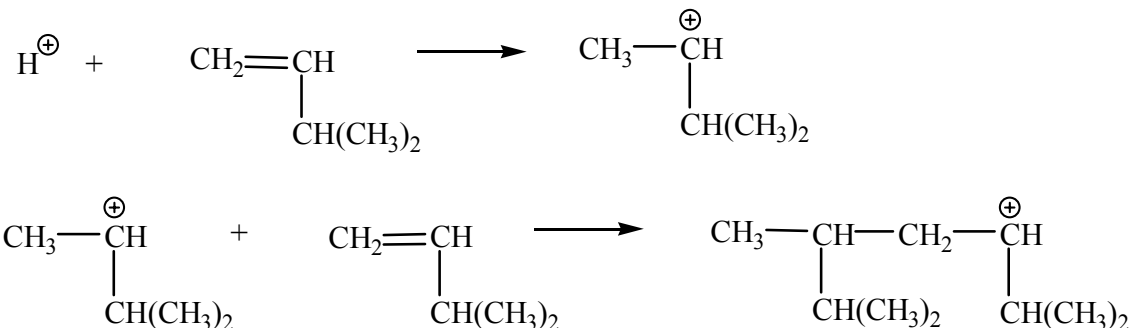
в кислотнокатализируемой реакции полимеризации при температурах выше минус 100⁰С образует статистический сополимер, содержащий 1,2- и 1,3-мономерные звенья:



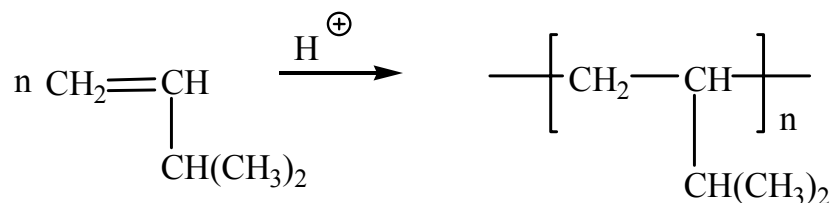
При температурах ниже минус 100⁰С происходит образование исключительно полимера, содержащего 1,3-звенья:



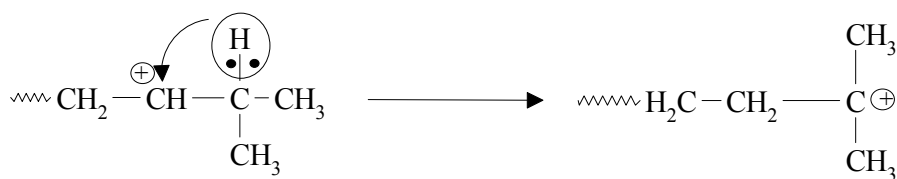
В соответствии с изложенными соображениями энергия анионной локализации для первого атома углерода 3-метилбутена-1 должна быть наименьшей. И, казалось бы, это обстоятельство и должно определять развитие реакции по пути:



Последовательное присоединение мономеров к растущему катиону должно было бы привести к полимеру, содержащему только 1,2-мономерные звенья:



Причина несоответствия ожидаемой картины и экспериментальных результатов заключается в стабильности возникающих в ходе реакции катионов. При этом первоначально возникает вторичный карбениевый ион. Этот катион может



перегруппироваться в третичный катион:

На рис.87 приведены количественные данные по энтальпиям образования различных бутильных катионов. Из этих данных видно, что переход от первичного к вторичному и далее, к третичному карбкатионам сопровождается большим выигрышем в

энергии. Следовательно, если первичный катионный центр,

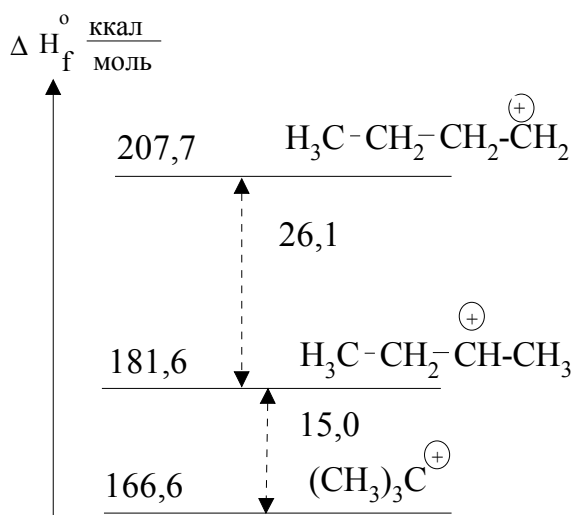


Рис.87. Энтальпии образования ΔH_f^0 различных бутильных катионов

возникший в процессе анионной локализации, будет обладать в ходе реакции достаточным временем жизни, то его изомеризация в более стабильный катион становится неизбежной. Отсюда возникает посылка к переносу реакционного центра. Рассмотренная изомеризация, заключающаяся в гидридном

1,2-сдвиге, и является причиной появления 1,3-звеньев в ходе кислотнокатализируемой полимеризации 3-метилбутена-1.

В результате рассмотрения данного примера возникает дополнительный вопрос: почему количество 1,3-звеньев возрастает при понижении температуры? Для осуществления процесса изомеризации вторичного карбениевого иона в третичный необходимо, чтобы первоначально возникший катион обладал каким-либо временем жизни (процесс изомеризации подчиняется обычным закономерностям мономолекулярных реакций). Вторичный карбениевый ион может столкнуться со следующей молекулой 3-метилбутена-1 либо претерпеть изомеризацию и затем прореагировать с новой молекулой мономера. Время жизни вторичного карбкатиона будет возрастать, если число активных столкновений его с молекулами мономера будет уменьшаться. Как следует из теории двойных столкновений, последнее достигается именно при понижении температуры.

Количественно энергия анионной локализации L^- определяется как разница электронных энергий локализованного и исходного

состояний соединения:

$$L^{(-)} = E_{\text{лок}}^{(-)} - E_{\text{исх}}.$$

Энергию анионной локализации иногда называют энергией катионной делокализации и обозначают символом $L^{(+)}_{\text{делок}}$. При использовании данного термина подчеркивается, что катионный центр, возникший в результате анионной локализации, взаимодействует с окружающими его заместителями, и тем самым его заряд делокализуется. Энергия анионной локализации (также как и другие энергии локализации) - положительная величина. Чем больше эта энергия, тем ниже должна быть реакционная способность соединения.

Точное определение энергии анионной локализации возможно квантово-химическими методами. Качественные суждения о тенденциях изменения энергии анионной локализации можно сделать на основе приведенных нами данных.

На рис.88 представлены π -электронные заряды и энергии анионной локализации для различных положений анилина в единицах резонансного интеграла β , который используется как единица измерения энергии в ряде квантово-химических методов.

Если мы будем рассматривать различные реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре анилина (например, нитрование, бромирование, сульфирование и т.д.), то с позиций зарядовых взаимодействий для атаки положительно

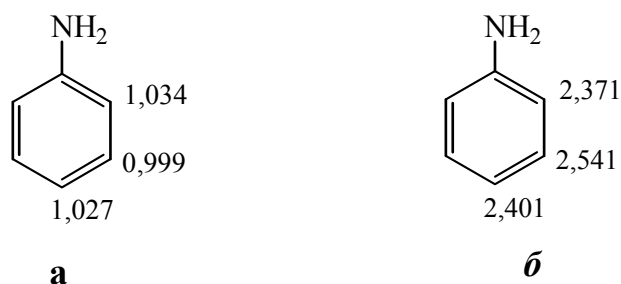


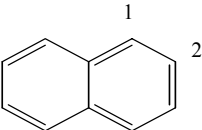
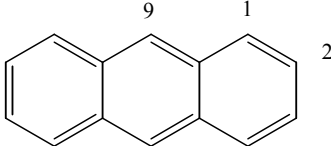
Рис.88. π -Электронные заряды (а) и энергии анионной локализации (б) (в единицах резонансного интеграла β) для различных положений молекулы анилина, полученные квантово-химическим методом МО ЛКАО Хюккеля

заряженной частицей предпочтительнее центры с повышенной электронной плотностью. С позиций метода энергий локализации более активными будут те места, которые характеризуются меньшей энергией локализации. Как видно из приведенных на рис.88 данных, и зарядовые, и локализационные эффекты способствуют ориентации электрофила в *пара*- и *орто*-положения, что действительно согласуется с экспериментальными данными.

В ряде случаев энергии локализации являются важным фактором, позволяющим понять причины той или иной позиционной селективности (предпочтительной атаки определенного центра молекулы при наличии нескольких возможных). Для примера рассмотрим ряд аценовых соединений – бензол, нафталин, антрацен (табл.23).

Таблица 23

Энергии анионной локализации $L^{(-)}$ и потенциалы ионизации I некоторых аценовых соединений

Соединение	I , эВ	Положение	$L^{(-)}$, β
Бензол 	9,24	1	2,536
Нафталин 	8,12	1 2	2,299 2,480
Антрацен 	7,33	1 2 9	2,250 2,400 2,013

Эти соединения относятся к альтернантным углеводородам. Как уже отмечалось, особым их свойством является то, что у них все атомы углерода имеют один и тот же π -электронный заряд (-1).

Активность аценовых соединений в реакциях электрофильного замещения возрастает при переходе от бензола к антрацену. Молекула нафталина может образовывать как 1-замещенные нафталины, так и 2-замещенные. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что и 1-замещенные нафталины образуются в мягких условиях, 2-замещенные нафталины образуются при проведении реакций при повышенных температурах (энергия активации для атаки в положение 2 выше, чем в положение 1).

Антрацен имеет три потенциальных центра для атаки электрофильными агентами, однако реакции идут почти исключительно по положению 9.

Рассмотрим активность и позиционную селективность с точки зрения влияния различных факторов. С позиций кулоновских взаимодействий, коль все атомы углерода всех анализируемых аценов несут одинаковый заряд, они должны быть равны по активности. Зарядовые взаимодействия, конечно, присутствуют в данных превращениях. Но их вклад постоянен в серии реакций аценов с одним и тем же электрофилом, а следовательно, кулоновские взаимодействия не могут приводить к различиям ни в активности, ни в селективности. Если рассматривать активность этих соединений с позиции энергии стабилизации, то видно, что поскольку потенциалы ионизации уменьшаются при переходе от бензола к антрацену, то в этом же ряду должна возрастать и реакционная способность. Однако если исходить из предположения, что различия в энергиях стабилизации в первую очередь определяются разницей в энергиях взаимодействующих орбиталей, то такое рассмотрение не способно объяснить отличия в позиционной селективности. Последнее явление, как следует из данных табл.23, очень хорошо согласуется с тенденциями

изменения энергий анионной локализации. Для нафталина эта энергия для положения 1 меньше (табл.23), чем для положения 2. Отсюда возникает легкость протекания реакций с образованием 1-замещенных нафталинов. В молекуле антрацена наименьшая энергия анионной локализации наблюдается для положения 9, что является причиной предпочтительной атаки электрофильными агентами именно этого положения. Отметим, что возрастанию реакционной способности при переходе от бензола к антрацену способствует не только увеличение донорных свойств аценов, но и уменьшение их энергии анионной локализации.

Присоединение нуклеофилов по кратной связи требует возникновения на реакционном центре неопределенного соединения свободной (вакантной) орбиты. Рассмотрим присоединение гидрид-иона к молекуле этилена:

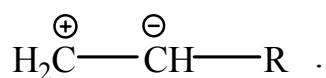


В ходе реакции у одного атома углерода образуется новая С-Н-связь, у второго атома углерода - карбанионный центр. Гидрид-ион (как и любой другой нуклеофил) имеет занятую орбиту, заселенную двумя электронами. Новая химическая связь с участием гидрид-иона может образоваться только в результате возникновения на одном атоме углерода этиленовой системы вакантной орбиты. Это требует точно такой же трансформации π -орбиталей этилена, как это изображено на рис.85. На этот процесс затрачивается энергия. Различие в электронных энергиях системы с локализованным катионным центром и исходной молекулой называют энергией катионной локализации $L^{(+)}$:

$$L^{(+)} = E_{\text{ЛОК.}}^{(+)} - E_{\text{ИСХ.}}$$

Эту энергию иногда называют также энергией анионной делокализации и обозначают символом $E_{\text{делок.}}^{(-)}$.

Очевидно, что для этилена энергии анионной и катионной локализации равны между собой. Но влияние заместителей у кратной связи на их величины прямо противоположное. Если рассмотреть процесс катионной локализации монозамещенного этилена на первом атоме углерода, то видно, что донорные заместители будут увеличивать энергию катионной локализации. Локализованное состояние можно изобразить графически:



Анионный центр при этом может взаимодействовать с заместителями. В случае электронодонорных заместителей двойная связь замещенного этилена по сравнению с самим этиленом имеет неблагоприятную для катионной локализации поляризацию (рис.89а).

Карбанионный центр при взаимодействии с электроно-донорным заместителем дестабилизируется. Отсюда энергия катионной локализации неопредельного соединения с электроно-донорными заместителями у кратной связи возрастает по сравнению с незамещенным этиленом.

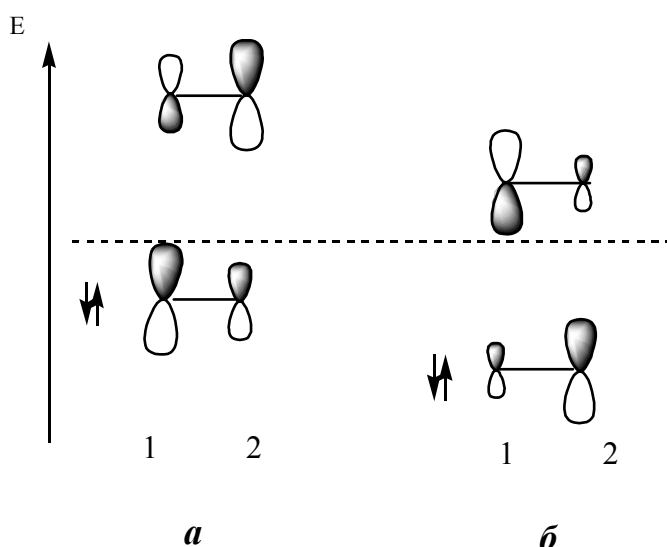


Рис.89. Схематичное изображение занятой и свободной π -МО монозамещенного этилена $^1\text{CH}_2=^2\text{CH-R}$: *а* - заместитель R обладает электронодонорными свойствами; *б* - заместитель R обладает электроноакцепторными свойствами

Если же молекула непредельного соединения содержит у кратной связи электроноакцепторный заместитель, то характер поляризации уже в исходном состоянии (рис.89б) благоприятствует процессу катионной локализации на первом атоме углерода, анионный центр при взаимодействии с электроноакцепторным заместителем стабилизируется (уменьшается энергия системы). Таким образом, электроноакцепторные заместители у двойной связи понижают энергию катионной локализации на первом атоме. Чем акцепторнее заместитель, тем меньше эта энергия.

Анализ влияния заместителей на процесс катионной локализации лежит в основе интерпретации значений констант заместителей.

Рассмотрим ионизацию карбоновых кислот, которая привела к созданию количественной шкалы эффектов заместителей:



С точки зрения трансформации орбиталей в ходе этого процесса происходит катионная локализация на 1s-орбитали водорода (рис.90).



Рис.90. Трансформация орбиталей Н-О-связи карбоновой кислоты при диссоциации на протон и анион

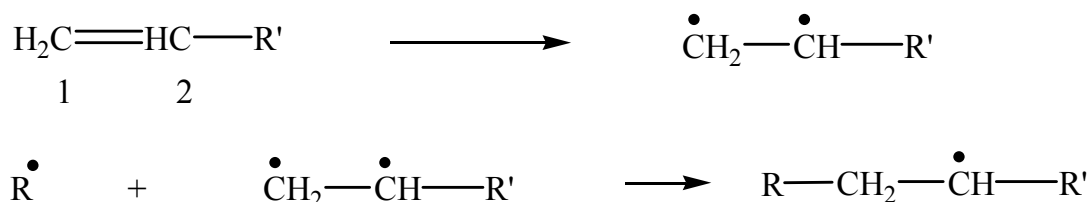
Логика рассуждений о влиянии заместителей на процесс диссоциации следующая: чем акцепторнее заместитель, тем он сильнее поляризует НО-связь, лучше стабилизирует

отрицательный заряд на анионе, тем больше константа диссоциации. Чем донорнее заместитель, тем менее полярна НО-связь, тем более дестабилизирован анионный центр, тем меньше константа равновесия. Подобный ход рассуждения фактически означает признание, что различия в константах диссоциации карбоновых кислот в первую очередь зависят от разницы в энергиях катионной локализации НО-связи. Полученные на этой основе константы заместителей послужили основой для установления различных количественных соотношений.

Для реакций радикального присоединения вводят понятие радикальной локализации. В реакции



процесс образования новой связи и возникновения нового радикального центра гипотетически можно представить следующим образом:



На первой стадии этого гипотетического процесса происходит локализация одного электрона на первом атоме углерода. Электрон на втором атоме углерода взаимодействует с заместителями у кратной связи, в результате чего он делокализуется (стабилизируется). Процесс локализации электрона связан с разрушением двойной углерод-углеродной связи, поэтому он требует затрат энергии. Вторая стадия реакции заключается в рекомбинации двух радикальных центров. Рекомбинация протекает с выделением энергии. В реальном процессе, естественно, локализация и образование новых связей происходят одновременно. Динамика

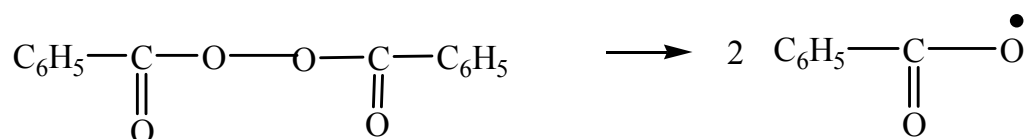
трансформации МО в ходе этого взаимодействия были рассмотрены выше.

Количественно энергию радикальной локализации L_R определяют как разницу в энергиях локализованного состояния молекул и их исходного состояния:

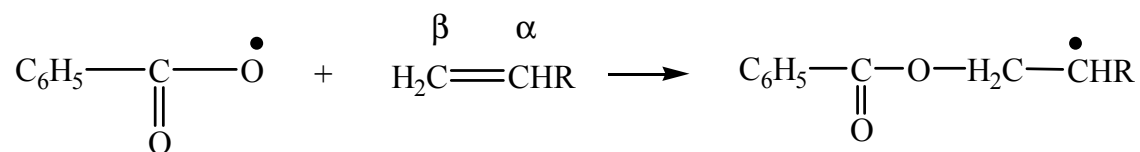
$$L^{\bullet} = L_R = E^{\bullet}_{\text{лок.}} - E_{\text{исх.}}$$

В химии непредельных соединений энергию радикальной локализации широко используют для интерпретации их активности в реакциях радикального присоединения, радикальной полимеризации и сополимеризации. Расчет энергии радикальной локализации ведется квантово-химическими методами.

Рассмотрим использование метода энергий локализации в реакциях радикальной полимеризации непредельных соединений. В этих превращениях с позиций метода энергий локализации надо строго различать стадию инициирования цепи и стадию роста цепи. Процесс радикальной полимеризации начинается с генерации в реакционной массе свободных радикалов. В качестве источников радикалов могут использоваться различные соединения, например перекись бензоила, которая при небольшом нагревании распадается с образованием бензоатных радикалов:

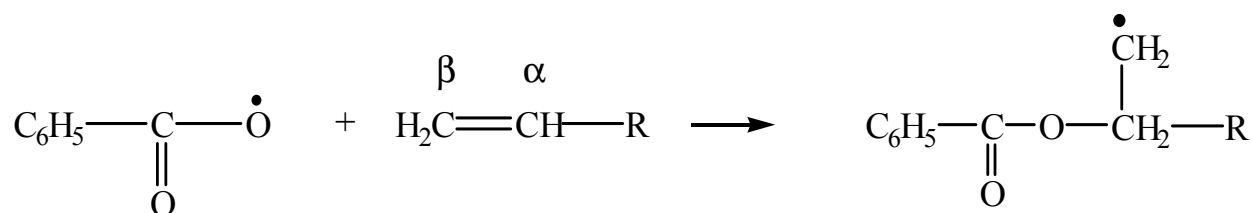


Получившиеся первичные радикалы атакуют далее молекулу непредельного соединения:



и тем самым иницируют последующий возможный рост цепи полимера (стадия инициирования цепи). Если рассматривать

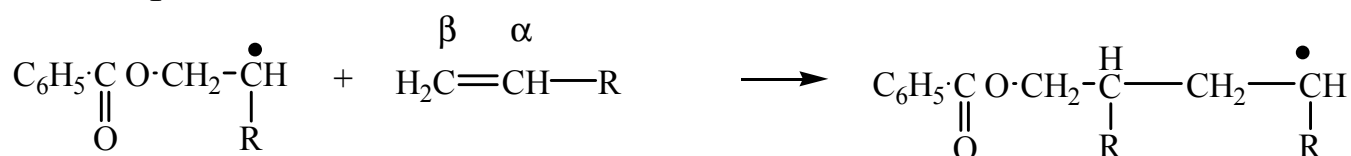
реакции серии непредельных соединений с одним и тем же предварительно генерированным радикалом, то с позиций метода энергий локализации их относительная активность должна определяться различиями в энергиях радикальной локализации. Энергии радикальной локализации для β -атома углерода замещенного этилена меньше, чем для α -атома. Это обусловлено тем, что заместители у α -атома углерода замещенного этилена вступают в сопряжение с возникшим новым радикальным центром, что приводит к понижению энергии системы. Атака первичным радикалом α -атома углерода замещенного этилена сопровождается возникновением нового радикального центра, пространственно разъединенного от заместителя простыми связями и в силу этого неспособного эффективно взаимодействовать с ним.



Примечательной особенностью радикалов является то, что они стабилизируются как акцепторными, так и донорными заместителями.

Величины энергий радикальной локализации на β -атоме углерода замещенных этиленов получили название энергий β -локализации (табл.24). Их обозначают символом L_{R}^{β} .

Следующая стадия в ходе радикальной полимеризации – рост полимерной цепи:



Если рассматривать энергетические затраты в ходе этого элементарного акта, то для изменения электронной структуры

мономера необходимо вновь затратить энергию, равную L_R^β . Однако энергия потребуется и для локализации электрона на α -атоме углерода растущей цепи!

Таблица 24

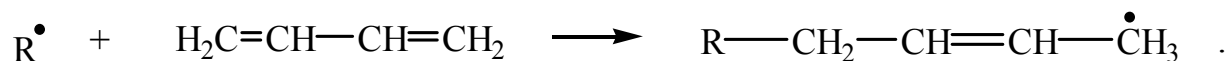
Энергии радикальной β -локализации L_R^β для ряда мономеров и энергии радикальной α -локализации полимерных радикалов L_R^α , рассчитанные квантово-химическим методом МО Хюккеля

Мономер	Формула	L_R^β, β	L_R^α, β
1,1-Дифенилэтилен	$(C_6H_5)_2C=CH_2$	1,514	1,301
Хлоропрен	$CH_2=CCl-CH=CH_2$	1,557	0,795
Винилиденцианид	$CH_2=C(CN)_2$	1,598	1,414
Метакрилонитрил	$CH_2=C(CH_3)(CN)$	1,639	0,897
Изопрен	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	1,643	0,837
Бутадиен	$CH_2=CH-CH=CH_2$	1,644	0,828
<i>n</i> -Метоксистирол	$n-CH_3OC_6H_4CH=CH_2$	1,672	0,763
Акрилонитрил	$CH_2=CH-CN$	1,696	0,839
α -Метилстирол	$C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$	1,703	0,729
Стирол	$C_6H_5-CH=CH_2$	1,704	0,721
Метилметакрилат	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	1,737	0,691
Метилакрилат	$CH_2=CH-COOCH_3$	1,783	0,645
Винилиденхлорид	$CH_2=CCl_2$	1,832	0,867
Этилвиниловый эфир	$CH_2=CH-OC_2H_5$	1,841	1,647
Винилхлорид	$CH_2=CHCl$	1,877	0,477
Винилацетат	$CH_2=CH-O-COCH_3$	1,885	0,445
Этилен	$CH_2=CH_2$	2,000	0,000

Как уже было отмечено, неспаренный электрон взаимодействует с соседними заместителями. В ходе этого процесса радикальный центр стабилизируется. Причиной

стабилизации является делокализация электрона. Последнее обстоятельство связано с формированием новых молекулярных орбит.

Рассмотрим, например, взаимодействие *p*- и π -электронов в аллильном радикале, образованном при взаимодействии какого-либо радикала с бутадиеном:



Реакция приводит к образованию замещенного аллильного радикала. В данном случае по энергии близки занятая π -молекулярная орбиталь этиленовой системы и *p*-орбиталь атома углерода. Поэтому в первую очередь необходимо анализировать их взаимодействие. На рис.91 показана корреляционная диаграмма формирования новых молекулярных орбиталей в этой системе.

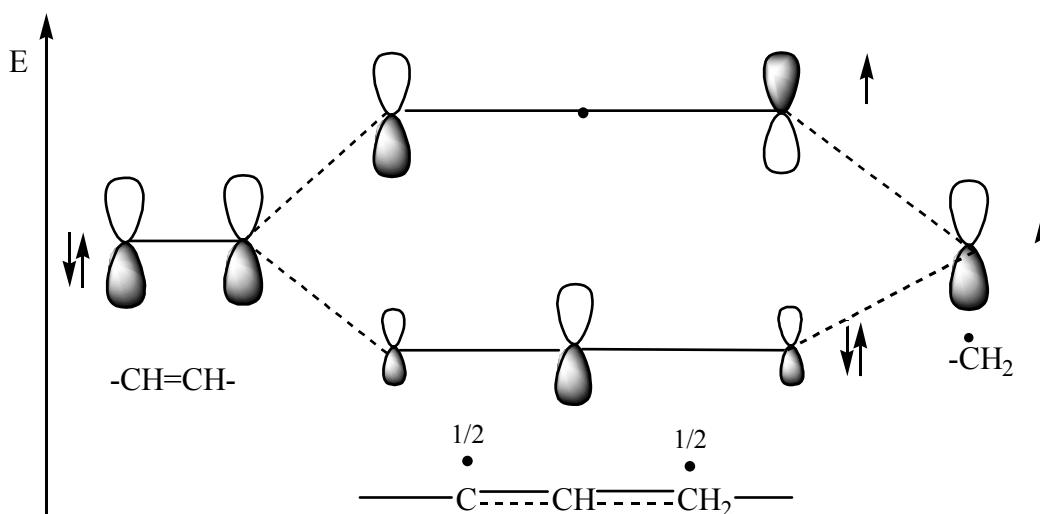


Рис.91. Образование новых молекулярных орбиталей в аллильном радикале

Делокализация неспаренного электрона в аллильном радикале приводит к образованию двух новых МО. Наинизшая по энергии π -МО является двухэлектронной трехцентрковой и имеет полностью связывающий характер. Более высокая по энергии π -

орбиталь является одноэлектронной и имеет несвязывающий характер. Особенность этой орбитали в том, что неспаренный электрон делокализован на первом и третьем атомах углерода аллильной системы.

Более сложная картина наблюдается при взаимодействии неспаренного электрона на атоме углерода с соседним атомом хлора (рис.92). Здесь приходится учитывать не только взаимодействие неспаренного электрона на атоме углерода с неподеленной парой электронов атома хлора (рис.92а), но и взаимодействие неспаренного электрона с вакантной d -орбитой атома хлора. В результате оказывается, что атом хлора связан с атомом углерода не только простой σ -связью, но и тремя π -связями, две из которых имеют связывающий характер, а одна – разрыхляющий.

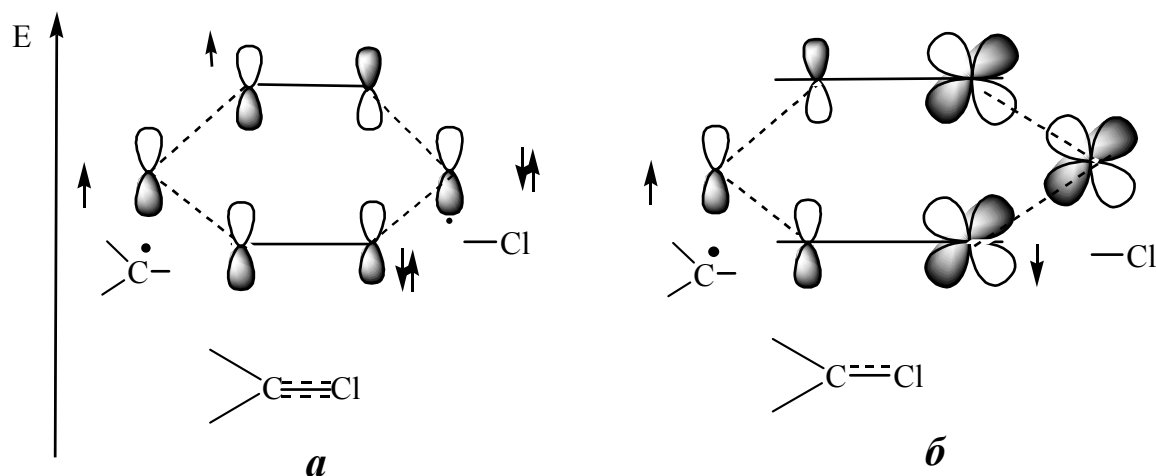


Рис.92. Энергетическая диаграмма формирования новых МО: **а** - при взаимодействии p -орбитали на атоме углерода и неподеленной электронной пары на атоме хлора; **б** - при взаимодействии p -орбитали на атоме углерода и вакантной d -орбитали на атоме хлора

Таким образом, процесс взаимодействия радикального центра с заместителями сопровождается делокализацией электрона. При этом выделяется энергия. При взаимодействии такого радикала с

новой молекулой мономера сам ход реакции требует локализации этого радикального центра на α -углеродном атоме. Этот процесс требует затрат энергии, которая называется энергией радикальной α -локализации - L^{α}_R . Энергии α -локализации для растущих концов цепи приведены в табл.24. Процесс роста цепи облегчится, если мономеры имеют низкие величины энергий α - и β -локализации.

На рис.93 показана зависимость логарифмов относительных констант скоростей присоединения полистирольных радикалов к различным мономерам от величин их энергий радикальной β -локализации. Данная зависимость указывает на то, что существует тенденция к увеличению реакционной способности с уменьшением энергий локализации. Качество корреляции не очень высокое. Последнее обстоятельство связано с тем, что учет одних лишь локализационных эффектов для полного описания активности в рассматриваемых реакциях недостаточен.

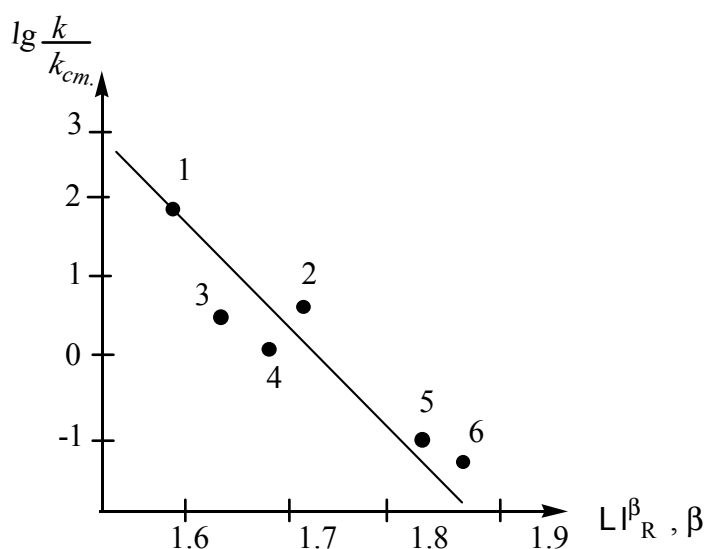
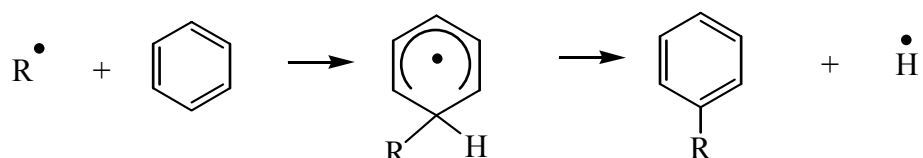


Рис.93. Зависимость логарифмов относительной скорости $\lg k/k_{ст.}$ присоединения полистирольных радикалов к различным мономерам от энергии β -локализации LI^{β}_R мономеров при 60°C : $k_{ст.}$ - константа скорости реакции полистирольных радикалов со стиролом; k - константы скорости реакций полистирольных радикалов с мономерами. Мономеры: 1- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$; 2 - $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$; 3 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; 4 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$; 5 - $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$; 6 - $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

Использование энергий радикальной локализации, конечно, не ограничивается реакциями полимеризации. Они используются и при интерпретации активности систем в реакциях радикального замещения, отрыва атомов. Например, реакции ароматического радикального замещения протекают через σ -комплекс. Его образование предполагает, что в переходном состоянии на пути к его образованию происходит частичная локализация одного электрона на атакуемом атоме углерода:



Чем меньше энергия радикальной локализации ароматического соединения, тем легче должны протекать реакции радикального замещения.

В сложных молекулах органических соединений возникает проблема множественности реакционных центров. Реакции радикального ароматического замещения в этом случае проходят в первую очередь по месту, обладающему наименьшей энергией радикальной локализации. На рис.94 показаны энергии радикальной локализации для различных положений фенантрена и антрацена.

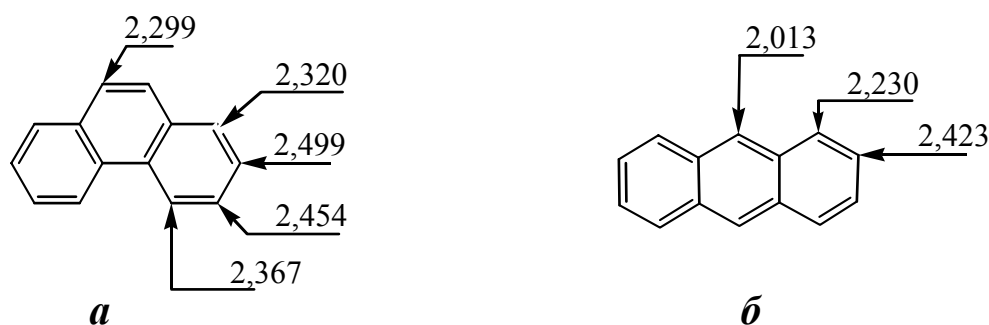


Рис.94. Энергии радикальной локализации фенантрена (а) и антрацена (б) для различных положений в единицах резонансного интеграла β ; данные квантово-химического расчета по методу МО Хюккеля

В рассматриваемых молекулах энергии локализации на разных атомах внутри одной системы достаточно существенно отличаются друг от друга. И в молекуле фенантрена, и молекуле антрацена наименьшие значения энергий радикальной локализации наблюдаются для девятого атома углерода. Эти положения и являются наиболее активными при радикальной атаке этих молекул.

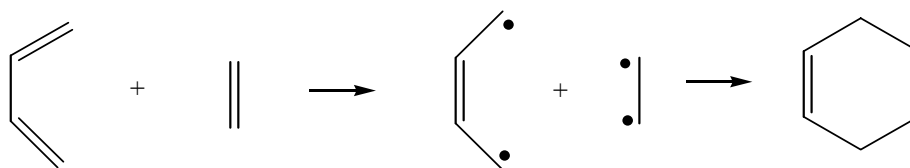
В табл.25 приведены относительные константы скорости реакций ароматических углеводородов с метильным радикалом, протекающих по механизму радикального ароматического замещения. Сопоставление этих констант с наименьшими энергиями радикальной локализации ароматических соединений показывает, что существует четкая тенденция к увеличению реакционной способности с уменьшением энергий локализации.

Таблица 25

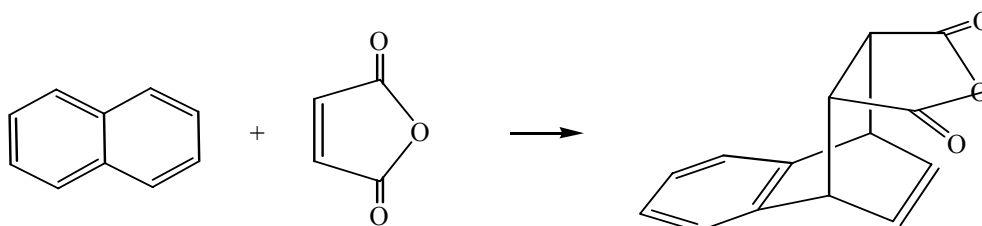
Относительные константы скорости реакций $k_{отн.}$ метильного радикала с ароматическими соединениями в реакции ароматического радикального замещения при 85⁰С и наименьшие энергии радикальной локализации L_R этих соединений

Соединение	$k_{отн.}$	L_R, β
Бензол	1,0	2,54
Дифенил	7,5	2,38
Нафталин	33,0	2,30
Фенантрен	40,5	2,30
Хризен	172	2,24
Пирен	187	2,19
1,2,5,6-Дибензантрацен	1110	2,13
1,2-Бензантрацен	3090	2,04
Антрацен	2460	2,01
1,2-Бензпирен	4020	1,94
Тетрацен	13900	1,93

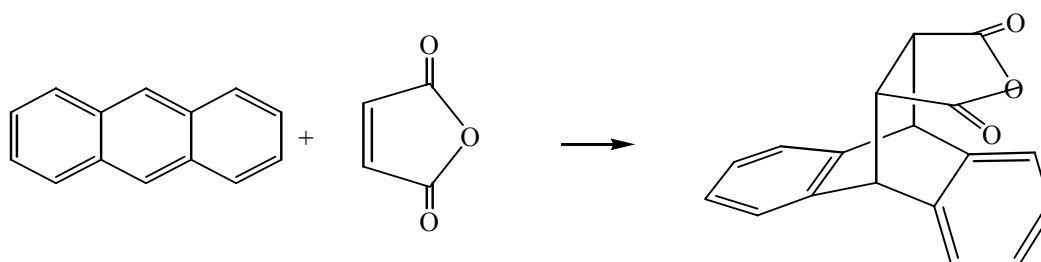
Реакцию диенового синтеза с позиций метода энергий локализации можно гипотетически представить следующим образом:



При этом видно, что активность различных диеновых систем в рассматриваемой реакции должна зависеть от энергий 1,4-локализации, а этиленовых систем – от энергий 1,2-локализации (эти энергии называются также соответственно энергиями *пара*- и *орто*-локализации). Эти энергии могут оказывать существенное влияние на скорость реакций диенового синтеза. Так, например, бензол как диен не реагирует с малеиновым ангидридом, нафталин вступает в реакцию в жестких условиях:



Антрацен реагирует с малеиновым ангидридом легко, но активными являются положения 9 и 10, и реакция не протекает по положениям 1 и 4:



Расчет энергий локализации для рассматриваемых соединений позволяет понять наблюдаемые явления. На рис.95 приведены величины энергий 1,4-локализации для данных аценов.

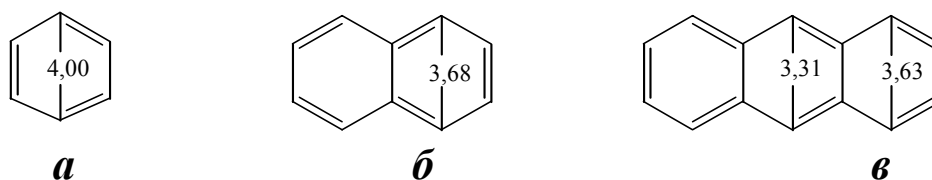


Рис.95. Энергии 1,4-локализации (β) бензола (*а*), нафталина (*б*), антрацена (*в*)

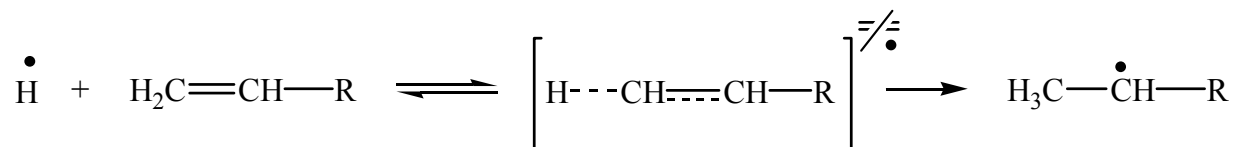
Как видно из приведенных данных, в антраcene наименьшая энергия 1,4-локализации наблюдается для положений 9 и 10. Это объясняет, почему в антраcene в реакции диенового синтеза активными оказались именно эти положения. Энергии 1,4-локализации при переходе от антрацена к бензолу возрастают, что согласуется с отмеченной выше тенденцией изменения реакционной способности.

Процессы локализации в химических реакциях - реально осуществляемые явления. С их помощью можно понять, как трансформируется электронная структура реагентов в ходе химических реакций, осознать механизм образования новых химических связей. Однако при этом возникает проблема: как учесть вклад в энергию активации энергий локализации? Происходит ли в переходном состоянии полная локализация или частичная? Если – частичная, то какова ее степень? Эти вопросы рассматриваются в разделе 4.3.

4.3. Положение переходного состояния на координате реакции и вклад энергий локализации в высоту активационного барьера превращения

Рассмотрим какую-либо модельную реакцию, например присоединение атома водорода к двойной связи замещенного этилена. В соответствии с теорией активированного комплекса это

превращение можно изобразить схемой:



Энтальпия активации рассматриваемого процесса равна разнице энтальпий образования активированного комплекса и реагентов. С позиций метода энергий локализации энтальпия переходного состояния тем выше, чем сильнее произошла локализация электронов в активированном комплексе. Процесс заключается в разрушении π -связи непредельного соединения, и поэтому он требует затрат энергии. С этой точки зрения высота энергетического барьера напрямую зависит от величин самих энергий локализации. Чем больше энергия локализации соединения, тем больше энергия активации.

Возможен несколько иной взгляд на обсуждаемую проблему. Представим изменение энергии в вышеуказанной модели как функцию координаты реакции (рис.96). Под последним термином будем понимать степень электронных изменений в реагирующей системе. В реагентах явление локализации отсутствует. Полная локализация происходит в продуктах присоединения. Принципиально рассматриваемая реакция может протекать через раннее (рис.96а) переходное состояние или через позднее (рис.96б).

Под ранним переходным состоянием будем понимать такое состояние, в котором степень изменения электронной структуры реагентов незначительна. С позиций метода энергий локализации это означает, что в переходном состоянии модельной реакции β -локализация неспаренного электрона произошла в незначительной степени.

Под поздним переходным состоянием будем понимать такое состояние, в котором π -система замещенного этилена существенно

разрушена, произошла существенная локализация неспаренного электрона на β -атоме углерода.

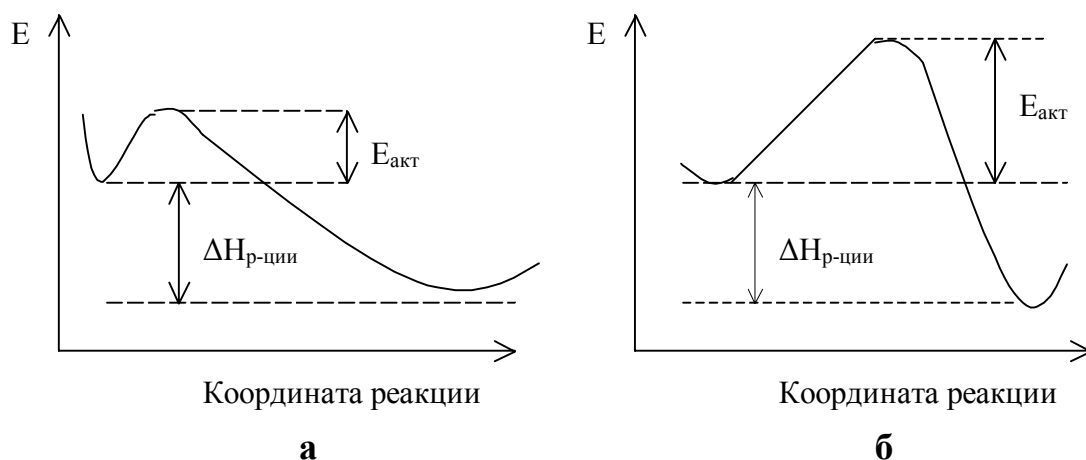


Рис.96. Энергетические профили реакций, протекающих через раннее (*а*) и позднее (*б*) переходные состояния

Высота энергетического барьера химической реакции определяется совокупностью многих факторов: здесь проявляются кулоновские силы отталкивания заполненных электронных оболочек реагентов при их сближении, возникают стерические взаимодействия, требуются затраты энергии на разрушение системы старых связей.

Дальнейший ход рассуждений связан с осознанием следующего явления: коль в раннем переходном состоянии локализация электронов происходит в незначительной степени, то энергии локализации должны вносить в энергетический барьер реакции малый вклад. Высота энергетического барьера превращения может при этом определяться совершенно иными эффектами, например кулоновскими энергиями отталкивания. Малый вклад энергий локализации в суммарную энергию активизации, предполагающий малую чувствительность реакций к изменениям энергий локализации реагентов, потенциально создает посылки протекания реакций через незначительный

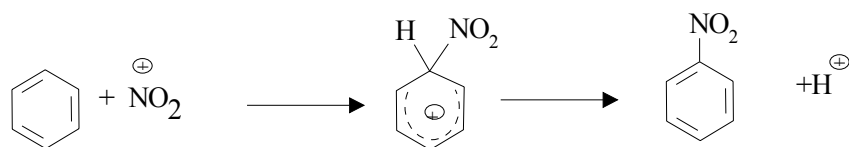
энергетический барьер (энергия активации мала из-за того, что потребовались небольшие затраты энергии на процесс локализации).

При протекании реакций через позднее переходное состояние ситуация иная. В переходном состоянии происходит существенная локализация электронов на реакционных центрах. Вклад энергий локализации в высоту энергетического барьера велик. Чувствительность реакции к изменениям энергий локализации реагентов большая.

Следовательно, вклад энергий локализации в высоту энергетического барьера должен являться функцией положения переходного состояния на координате реакции: для реакций, протекающих через раннее переходное состояние, этот вклад невелик; для реакций, протекающих через позднее переходное состояние, он большой. Такое понимание проблемы требует выработки каких-либо критериев, которые позволяли бы оценивать положение переходного состояния на координате реакции.

В 1955 году американский химик Хэммонд выдвинул следующий постулат: «Если два состояния, например, переходное состояние и нестабильный интермедиат, образуются последовательно в процессе реакции и имеют приблизительно одинаковую энергию, их взаимопревращения будут включать только небольшие изменения молекулярной структуры». Это высказывание впоследствии в химической литературе получило название постулата Хэммонда.

Хэммонд рассматривал реакции электрофильного ароматического замещения, которые протекают через стадию образования σ -комплекса, например:



Энергетический профиль этой реакции приведен на рис.97.

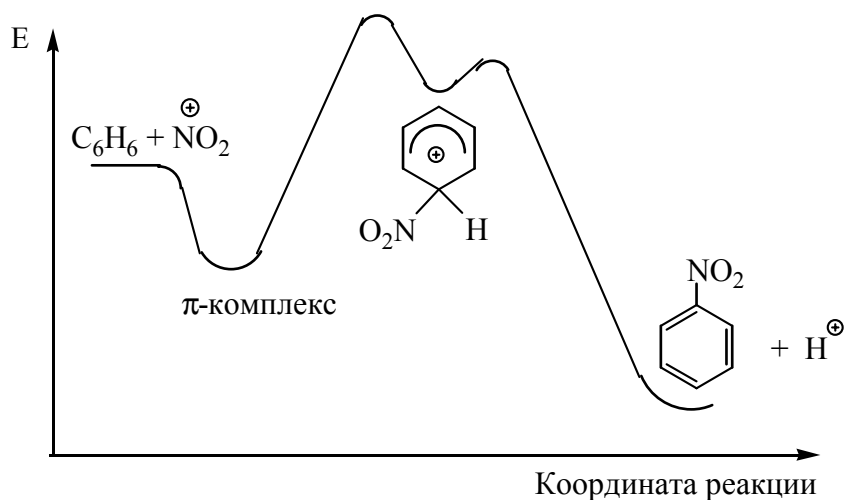


Рис.97. Энергетический профиль реакции нитрования бензола

Из рис.97 видно, что переходное состояние на пути к σ -комплексу по энергии существенно отличается от реагентов и близко к σ -комплексу. Отсюда в соответствии с постулатом Хэммонда следует, что и электронные структуры этих двух состояний близки. Поскольку в σ -комплексе произошла полная анионная локализация, то следует, что и в переходном состоянии на пути к σ -комплексу произошла существенная локализация электронов на реакционных центрах.

Казалось бы, что идея Хэммонда ограничивается частными примерами. Однако очень скоро постулат Хэммонда получил более расширенное толкование. При рассмотрении энергетических профилей экзо- и эндотермических реакций (рис.98) видно, что в экзотермической реакции переходное состояние по энергии всегда будет ближе к реагентам, чем к продуктам реакции. Это означает, в соответствии с постулатом Хэммонда, что в экзотермической реакции в переходном состоянии электронная структура реагентов искажена мало. Следствием данного факта является незначительный вклад энергии локализации в активационный

барьер (само явление локализации произошло в малой мере). Эти реакции должны характеризоваться относительно малыми энергиями активации (так как электронная структура переходного состояния близка к структуре реагентов, то и энергии на искажение первоначальной структуры понадобилось затратить мало).

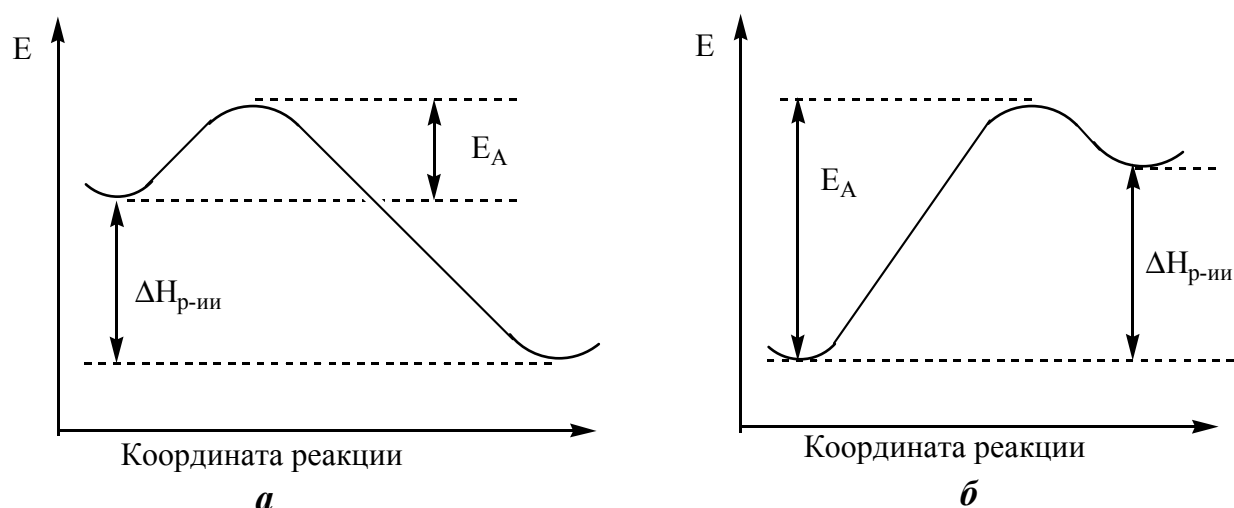


Рис.98. Энергетические профили экзотермической (*а*) и эндотермической (*б*) реакций

В эндотермической реакции (рис.98*б*) переходное состояние по энергии близко к продуктам взаимодействия. Энергии локализации вносят уже существенный вклад в энергетический барьер реакции. Если рассматривать серию однотипных эндотермических реакций, реагенты которых отличаются энергиями локализации, то различия в реакционной способности внутри серии будут в большей степени определяться разницей в энергиях локализации.

Таким образом, постулат Хэммонда позволяет связывать положение переходного состояния на координате реакции с энтальпиями превращений. Появляется возможность прогноза влияния энергий локализации на активность.

Доказательность постулат Хэммонда получает при рассмотрении формирования энергетического профиля реакции по стадиям,

как это было сделано в начале этого раздела. Рассмотрим реакции отрыва атома водорода под действием атома брома от толуола и изопропилбензола:



Энергии диссоциации связей С-Н в толуоле и изопропилбензоле составляют 77,5 и 74,0 ккал/моль. Ход реакции гипотетически можно рассмотреть следующим образом. Атом брома первоначально находится на большом расстоянии от молекул углеводородов и поэтому не влияет на энергию систем. В углеводородах происходит удлинение связи С-Н, которое завершается образованием углеводородного радикала и атома водорода. Изменение энергии систем в ходе этого процесса выражаются кривыми 1 и 2 (рис.99).

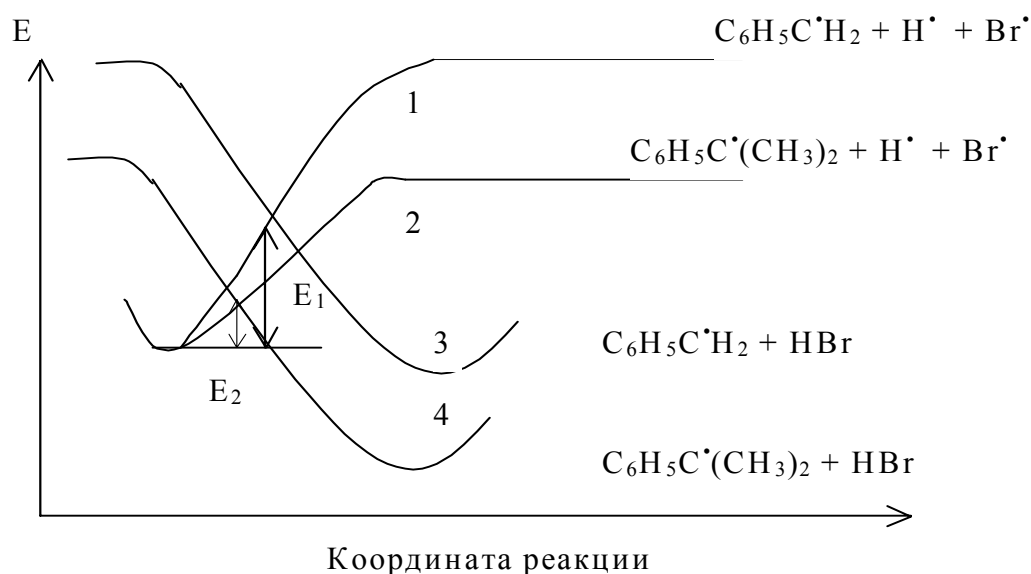


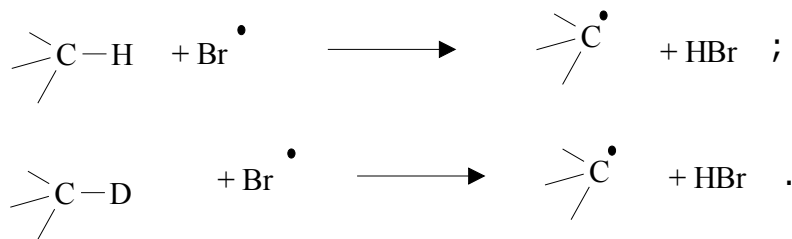
Рис.99. Энергетические профили реакций атома брома с толуолом и изопропилбензолом

Конечное состояние для системы с толуолом по энергии 3,5ккал/моль выше, чем для системы с изопропилбензолом. Далее

начинаем сокращать расстояние между атомами брома и водорода. В ходе этого процесса образуется молекула бромистого водорода.

Энергии систем при этом понижаются на 87,5 ккал/моль (кривые 3 и 4 на рис.99). Энергетический барьер для реакции с толуолом сформирован пересечением кривых 1 и 3, а для реакции с изопропилбензолом – пересечением кривых 2 и 4. Величины энтальпий реакций характеризуются энергетическими затратами при разрыве С-Н-связей и выигрышем в энергии при образовании молекулы бромистого водорода. Энтальпия реакции с участием толуола равна (–10) ккал/моль, а с участием изопропилбензола – (–13,5) ккал/моль. Рис.99 наглядно демонстрирует, что более экзотермичная реакция протекает через более раннее переходное состояние, причем энергия активации более экзотермичной реакции E_2 меньше энергии активации менее экзотермичной реакции E_1 . Величина E_2 меньше энергии активации E_1 , потому что в переходном состоянии в реакции с участием изопропилбензола связь С-Н разрушена в меньшей степени, чем в реакции с участием толуола.

Для подобного типа процессов существует прямой кинетический метод, позволяющий оценивать степень разрыва связей в переходном состоянии. Речь идет о первичном кинетическом изотопном эффекте. Это явление заключается в том, что изотопное замещение в молекуле приводит к изменению реакционной способности. Например, связи С-Н и С-D в реакциях радикального отрыва реагируют с различными скоростями.

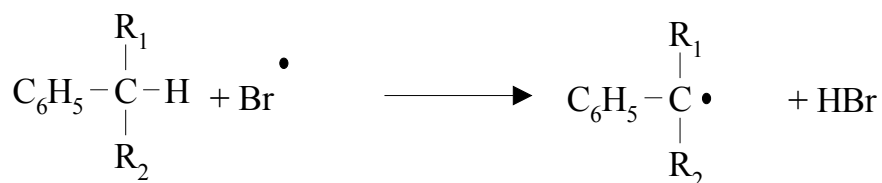


В данном случае реакционным центром является непосредственно изотопно-замещаемый атом. Термин «первичный» отражает это обстоятельство.

Причиной различного реагирования С-Н и С-D-связей служит то, что связь С-D на 1,2 ккал/моль прочнее, чем связь С-Н. Если в переходном состоянии обсуждаемой реакции радикального отрыва связи С-Н и С-D полностью разрушаются, то дейтерированное соединение должно реагировать в 10 раз медленнее, чем недейтерированное. Если же в переходном состоянии связи практически не нарушены, то и дейтерированное, и недейтерированное соединения должны реагировать с одинаковой скоростью. Частичное разрушение этих связей в переходном состоянии будет приводить к промежуточному случаю.

Количественной мерой первичного кинетического изотопного эффекта является отношение констант скоростей реакций недейтерированного и дейтерированного соединений k_H/k_D . Его величина позволяет судить о степени разрушения связей в переходном состоянии.

В табл.26 указаны величины первичного кинетического изотопного эффекта для реакций радикального отрыва атома водорода от ряда алкилароматических соединений:



Из приведенных данных видно, что величины первичного кинетического изотопного эффекта уменьшаются с увеличением экзотермичности реакций. Это указывает на то, что переходные состояния реакций с уменьшением энтальпий реакций сдвигаются по координате реакций в более раннюю область.

Таблица 26

Величины первичного кинетического изотопного эффекта k_H/k_D для реакций радикального отрыва атома водорода от алкилароматических соединений $C_6H_5CHR_1R_2$ под действием атома брома и величины энтальпий ΔH реакций

R_1	R_2	k_H/k_D	ΔH , ккал/моль
H	H	4,8	-10,0
H	CH ₃	2,7	-12,5
CH ₃	CH ₃	1,8	-13,5

Приведенный пример демонстрирует еще одно важное обстоятельство: различия в энтальпиях родственных элементарных реакций отражают разницу в энергиях локализации реагентов. Энтальпии реакций складывались из двух величин: энергии диссоциации связей С-Н (в ходе этого процесса происходила локализация электрона на атоме водорода, процесс эндотермичный) и энергии взаимодействия атомов водорода и брома (процесс экзотермичный, эта энергия постоянна для всей серии). Следовательно, различия в энтальпиях обсуждаемых взаимодействий связаны с различиями в энергиях радикальной локализации связей С-Н: для толуола энергия локализации на 3,5 ккал/моль больше, чем для изопропилбензола. Отсюда появляется посылка к использованию величин энтальпии элементарных реакций в качестве количественного критерия энергий локализации.

Указанные суждения были распространены на широкий круг элементарных реакций. Было показано, что в ряде случаев между энергиями активации и энтальпиями превращений осуществляется взаимосвязь:

$$E_A = B\Delta H_{p-iii} + A,$$

где A и B – константы в пределах одной реакционной серии.

Данное уравнение получило название уравнения Поляни-Семенова. Для реакций радикального отрыва атома водорода от алканов метильными радикалами



это уравнение имеет вид

$$E_A = 0,49\Delta H_{p-\text{iii}} + 14,8 \text{ ккал/моль}.$$

Для реакций трифторметильных радикалов с алканами



уравнение Поляни-Семенова выражается:

$$E_A = 0,53\Delta H_{p-\text{iii}} + 12,4 \text{ ккал/моль}.$$

Уравнения Поляни-Семенова не учитывают возможность изменения положения переходного состояния на координате реакции. Для описания реакционной способности их предпочтительнее использовать тогда, когда различия в энергиях активации в пределах одной реакционной серии в первую очередь связаны с локализационными эффектами, остальные же факторы должны быть неизменными (их влияние выносится в постоянный свободный член в уравнении Поляни-Семенова).

* * *

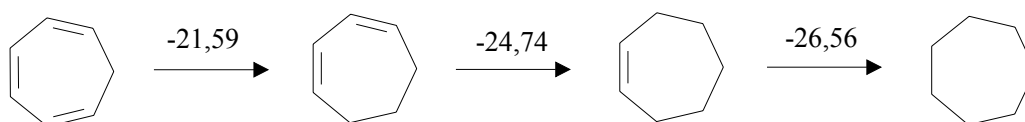
При рассмотрении проблем активности наше внимание пока акцентировалось на трех основных электронных факторах, влияющих на реакционную способность: кулоновских, орбитальных межмолекулярных и локализационных взаимодействиях. Все они влияют на высоту активационного барьера. При этом отмечались случаи, когда один из факторов являлся более значимым, чем другие. Тогда интерпретация проблем активности существенно упрощалась. В целом же для

более глубокого суждения о ходе реакции, как свидетельствуют приведенные данные, требуется многостороннее их рассмотрение.

Однако проблемы реакционной способности не ограничиваются лишь рассмотренными вопросами. В ходе обсуждения мы не учитывали в явном виде влияния среды на ход реакций. С момента классических работ Меншуткина по изучению реакций кватернирования аминов галоидными алкилами стало ясно, что растворители, их природа могут очень существенно влиять на скорость химических превращений. Изменение природы растворителей в химических реакциях является не только средством целенаправленного изменения активности реагирующей системы. Исследование влияния растворителей на скорость превращений позволяет более глубоко понять механизм этих превращений. Поэтому следующая глава посвящена рассмотрению особенностей влияния растворителей на ход реакции.

Вопросы для проверки знаний

1. Энтальпии ступенчатого гидрирования циклогексатриена-1,3,5 составляют (ккал/моль):

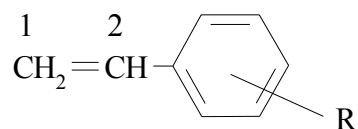


Объясните причины различий в энтальпиях гидрирования указанного соединения на различных стадиях.

2. Объясните характер изменения энергии молекулы H_2 при изменении расстояния между атомами.

3. Энтальпия гидрирования *цис*-бутена-2 составляет (-28,5)ккал/моль, а *транс*-бутена-2 – (-27,48)ккал/моль. Какие причины могли привести к наблюдаемому различию в теплотах гидрирования?

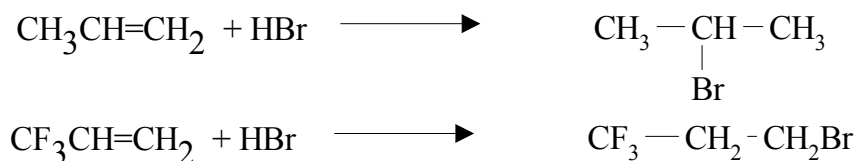
4. Как будут изменяться энергии анионной локализации на первом атоме углерода в замещенных в ароматическом ядре стиролах



в зависимости от заместителей? Ответ аргументируйте.

5. Изобутилен в отличие от этилена очень легко полимеризуется по катионному механизму. Рассмотрите катализируемую HBF_4 полимеризацию этих соединений и с позиций зарядовых, орбитальных и локализационных эффектов дайте заключение об относительной реакционной способности этих соединений.

6. Пропилен и 1,1,1-трифторпропен-2 реагируют с бромистым водородом в темноте в соответствии со схемами:



Рассмотрите указанные реакции с позиций зарядовых, орбитальных, локализационных эффектов, сделайте заключение о причинах различной селективности и дайте прогноз относительной реакционной способности данных алкенов в обсуждаемой реакции.

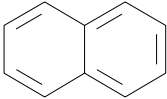
7. Переход от вторичного бутильного катиона к третичному сопровождается выигрышем в энергии в 15 ккал/моль:



Рассчитайте константу равновесия этого процесса при 298 К в предположении, что изменение энтропии в ходе этого процесса равно нулю.

8. Относительные скорости электрофильного хлорирования бензо-

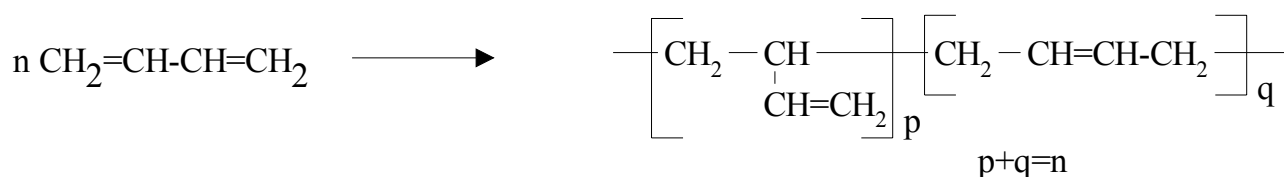
ла и нафталина равны:

	положение	$k_{\text{отн}}$
		1
	1	470
	2	50

Пользуясь данными табл.23, объясните различия в величинах относительных констант скоростей.

9. Этиловый спирт в условиях катализа этилатом натрия $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+\text{Na}^-$ не взаимодействует с этиленом, но легко взаимодействует с акрилонитрилом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$, образуя продукт присоединения по двойной связи. Рассмотрите распределение частичных зарядов на атомах углерода двойной связи акрилонитрила, энергии катионной локализации на разных атомах и на основе этого определите направление присоединения этанола к нему. Почему эта реакция катализируется этилат-анионом? Почему этилен в указанных условиях остается инертным?

10. Радикальная полимеризация бутадиена приводит к получению полимера, содержащего как 1,2-, так и 1,4-звенья:



Чем обусловлено такое направление полимеризации?

11. Присоединение трихлорметильного радикала $\cdot\text{CCl}_3$ к α -метилстиролу $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ протекает в 4 раза быстрее, чем присоединение к стирулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$. Рассмотрите указанные взаимодействия с точки зрения зарядовых, орбитальных межмолекулярных, локализационных эффектов, на основе полученного анализа укажите причины повышенной активности α -метилстирола по

сравнению со стиролом и направление присоединения трихлорметильного радикала по двойной связи рассматриваемых соединений.

12. Энергии диссоциации D связи углерод-водород в производных метана составляют:

Соединение	D , ккал/моль
$\text{CH}_3\text{-H}$	104
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	98
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	94
$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$	91

Чем обусловлено столь существенное различие в энергиях диссоциации?

13. Энтальпии реакций присоединения различных радикалов к этилену



составляют:

R	ΔH , ккал/моль
$\text{HO}\dot{\text{O}}$	29,2
$\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}$	19,6
$\text{HO}\dot{\text{O}}$	15,1

Объясните причину различий в энтальпиях превращений в указанных реакциях.

14. В чем причина различий в энтальпиях реакций в приведенных превращениях?



15. Значения константы скорости реакций полимерных радикалов, протекающих по схеме



при 45⁰С составляют:

Полимерный радикал	k_2 , (л/моль•с)
Поливинилацетат	$7 \cdot 10^5$
Полиметилакрилат	$1,1 \cdot 10^3$
Полиметилметакрилат	38

Обсудите ряд активности полимерных радикалов с позиций метода энергий локализации.

16. Реакции электрофильного ароматического замещения имеют переходные состояния на пути к образованию σ -комплекса и на стадии разложения σ -комплекса в продукты реакции. Скорости нитрования бензола (C₆H₆) и дердейтеробензола (C₆D₆) одинаковы. На основании этого сделайте заключение, какая из стадий в реакции нитрования является скоростьопределяющей.

5. РОЛЬ СРЕДЫ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

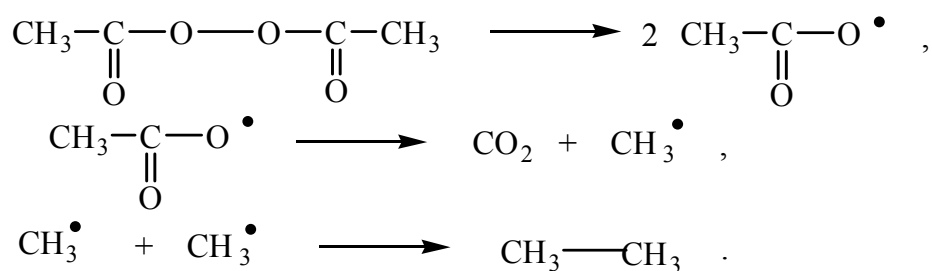
Химические процессы протекают как в газовой фазе, так и в растворах. Газофазное проведение химических превращений имеет ряд преимуществ, так как оно не связано с отделением продуктов реакции от растворителя, его регенерацией. Тем не менее во многих случаях отказаться от использования растворителей невозможно. В связи с этим возникает вопрос: есть ли какие-либо принципиальные различия в протекании реакций в жидкой и газовой фазах?

5.1. Качественные отличия реакций в жидкой и газовой фазах

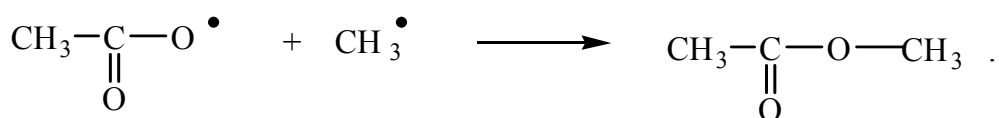
5.1.1. Клеточный эффект

Элементарный акт химической реакции в газовой фазе протекает в результате однократного столкновения молекул реагирующих веществ. С позиций теории двойных столкновений при этом необходимо соблюдение двух условий: кинетическая энергия сталкивающихся частиц должна быть равна или быть больше энергии активации; взаимодействующие молекулы должны сталкиваться своими реакционными центрами. Такое понимание газофазных реакций создает надежную основу для их интерпретации.

Жидкофазные реакции только лишь с указанных выше позиций интерпретировать невозможно. Для примера сравним газофазный и жидкофазный распад перекиси ацетила. В газовой фазе перекись ацетила при нагревании распадается с образованием углекислого газа и этана:



При распаде же перекиси ацетила в жидкой фазе, кроме указанных продуктов, в ощутимых количествах образуется метиловый эфир уксусной кислоты, появление которого указывает на протекание следующей реакции:



Наблюдаемое различие в протекании распада перекиси ацетила в газовой и жидкой фазах можно понять, если допустить, что ацетоксильный радикал в жидкой фазе обладает повышенным временем жизни. Его распад на углекислый газ и метильный радикал связан с удлинением в переходном состоянии углерод-углеродной простой связи. Этот процесс связан с увеличением объема реагирующей частицы. В газовой фазе для осуществления этого процесса препятствий не возникает. В жидкой фазе этот процесс затруднен. Отсюда увеличивается время жизни ацетоксильного радикала, что ведет к повышению вероятности столкновения ацетоксильного и метильного радикалов.

В жидкофазных свободнорадикальных процессах полимеризации эффективность инициаторов (отношение числа радикалов, действительно образующих новые цепи превращений, к теоретически возможному), как правило, ниже единицы (табл.27). Этот инициатор распадается в соответствии с уравнением:

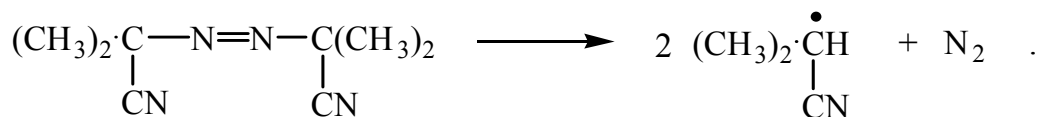
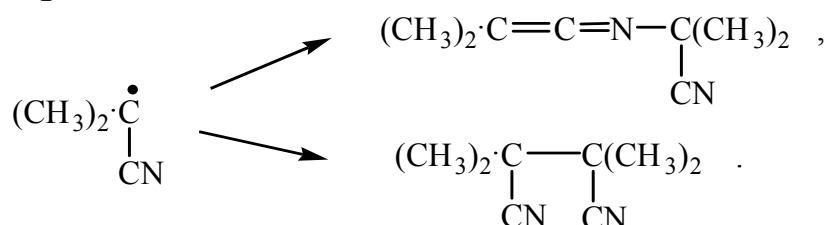


Таблица 27

Эффективность инициирования β свободнорадикальных процессов при разложении азо-бис-изобутиронитрила в различных растворителях при 62,5⁰С

Растворитель	β
Четыреххлористый углерод	0,43
Хлорбензол	0,57
Бензол	0,62
Нитробензол	0,73
Нитрометан	0,73

Результаты табл.27 свидетельствуют о том, что эффективность инициирования существенно ниже единицы, причем эта величина зависит от природы растворителя. Приведенные данные указывают на то, что в жидкой фазе существуют условия, препятствующие пространственному разъединению радикалов, образовавшихся на первой стадии. Поэтому повышается вероятность рекомбинации радикалов с образованием неактивных соединений:



Рассмотренные особенности протекания реакций в жидкой фазе являются следствием проявления клеточного эффекта. Суть этого явления заключается в следующем. Если рассматривается реакция между двумя компонентами в жидкой фазе:



то необходимо учитывать, что прямое столкновение молекул реагентов становится невозможным, так как вокруг них имеются сольватные оболочки, которые обладают определенной временной

стабильностью. Реакции в жидкой фазе требуют предварительной диффузии молекул реагентов в клетку растворителя (состояние, когда молекулы реагентов находятся в общей сольватной оболочке), и химическое реагирование происходит в этой клетке (рис.100).

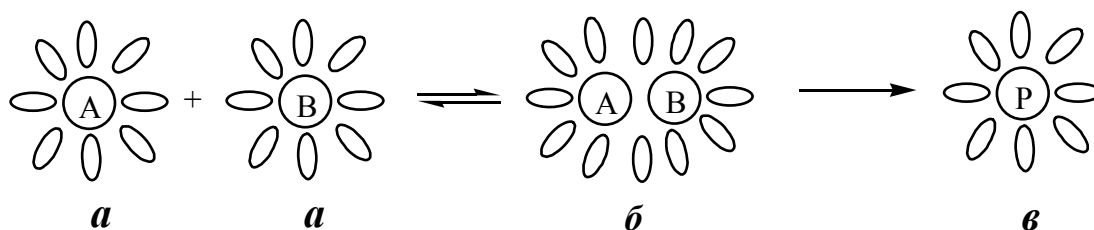
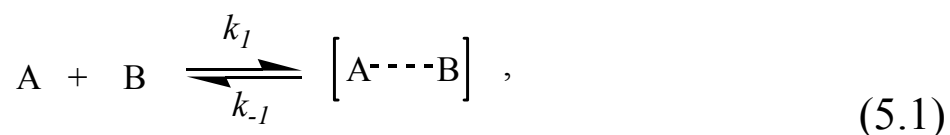


Рис.100. Схематическое изображение протекания реакции в жидкой фазе: *а* - сольватированные молекулы реагентов; *б* - молекулы реагентов в клетке растворителя (диффузионная пара); *в* - сольватированная молекула продукта реакции

Сольватная оболочка вокруг диффузионной пары (клетка растворителя) также имеет определенное время жизни. Она препятствует пространственному разъединению молекул реагентов. Реакции протекают в результате столкновений молекул реагентов внутри клетки. Они могут быть многократными. Здесь проявляется важное различие газофазных и жидкофазных реакций: в газовой фазе столкновение молекул реагентов либо приводит к химической реакции, либо они беспрепятственно расходятся; в жидкой же фазе в клетке растворителя возможны многократные столкновения, и вероятность удачного столкновения в клетке растворителя повышается. С другой стороны, скорость реакций в жидкой фазе понижается из-за дополнительной стадии, отсутствующей для реакций в газовой фазе, – стадии диффузии молекул реагентов в общую клетку растворителя с образованием диффузионной пары. Явление клеточного эффекта позволяет понять, почему в рассмотренном примере распада перекиси ацетила в жидкой фазе

идет образование метилацетата. Все получаемые в ходе этого процесса радикалы имеют повышенную вероятность нахождения в общей клетке растворителя. Последнее обстоятельство приводит к рекомбинации метильных и ацетоксильных радикалов.

Пониженный выход радикалов при распаде азобисизо-бутиронитрила также связан с тем, что первичные радикалы оказываются в общей клетке растворителя, и поэтому возникает растущая вероятность их рекомбинации. С точки зрения формальной кинетики жидкофазные процессы необходимо рассматривать как сложные двухстадийные. Первая стадия связана с обратимой диффузией молекул реагентов в общую клетку растворителя:



где $[A \cdots B]$ – диффузионная пара. Вторая стадия связана с химическим взаимодействием в клетке растворителя:



Скорость образования продукта реакции прямо пропорциональна концентрации диффузионных пар реагентов:

$$\frac{dP}{dt} = k_2 [A \cdots B] . \quad (5.3)$$

Концентрацию диффузионных пар можно найти, используя принцип стационарных концентраций:

$$\frac{d[A \cdots B]}{dt} = k_1 [A][B] - k_{-1} [A \cdots B] - k_2 [A \cdots B] = 0 . \quad (5.4)$$

Откуда

$$[A \cdots B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B] . \quad (5.5)$$

С учетом выражения (5.5) уравнение (5.3) для скорости образования продукта приобретает вид

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B] . \quad (5.6)$$

Таким образом экспериментально наблюдаемая константа скорости бимолекулярной реакции в жидкой фазе составит

$$k_{набл.} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} . \quad (5.7)$$

Отсюда видно, что константы скорости реакций в газовой и жидкой фазах никогда принципиально не равны друг другу. В выражение для константы скорости реакции в растворе входят диффузионные константы (k_l и k_{-l}).

Представляют интерес частные случаи уравнения (5.7). Если $k_2 \ll k_{-l}$, то есть химическое взаимодействие в клетке растворителя протекает намного медленнее, чем обратная диффузия молекул реагентов из клетки растворителя, то величиной k_2 в уравнении (5.7) в знаменателе можно пренебречь. И выражение для наблюдаемой константы скорости реакции приобретает вид

$$k_{набл.} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 = K_{A \cdots B} \cdot k_2 , \quad (5.8)$$

где $K_{A \cdots B} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ - константа диффузионного равновесия.

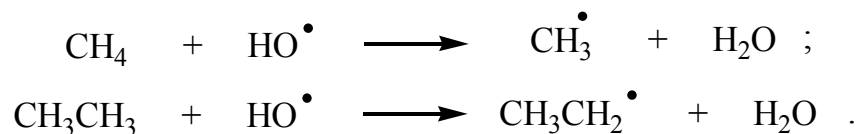
Это наиболее часто реализуемый случай.

Если же $k_2 \gg k_{-l}$, то в знаменателе уравнения (5.7) можно пренебречь уже величиной k_{-l} , и тогда экспериментальная константа скорости реакции составит

$$k_{набл.} = k_1 . \quad (5.9)$$

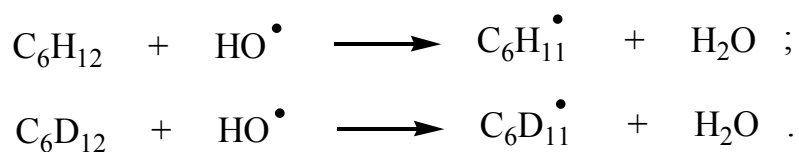
Скорость реакции в этом случае зависит только от скорости диффузии реагентов в клетку растворителя, константы скорости перестают зависеть от эффектов строения. Этот необычный случай

также реализуется практически. Например, гидроксильный радикал в газовой фазе реагирует с этаном в 30 раз быстрее, чем с метаном:



В воде же этан реагирует с гидроксильным радикалом всего в 3 раза быстрее, чем с метаном.

С этим же явлением связывают изменение величины первичного кинетического изотопного эффекта при проведении реакций в газовой и жидкой фазах. Так, для реакций циклогексана и пердейтeроциклогексана с гидроксильным радикалом в газовой фазе величина первичного кинетического изотопного эффекта в газовой фазе $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ равна 3,4. В жидкой фазе указанные превращения характеризуются величиной первичного кинетического изотопного эффекта, равной 1,1:

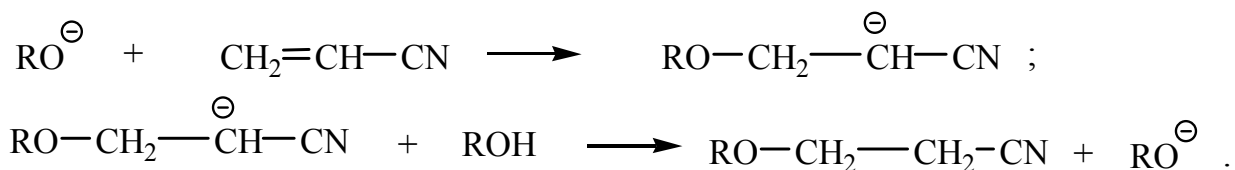


Отметим некоторые количественные различия в характере столкновений молекул реагентов в бимолекулярной реакции при проведении ее в газовой и жидкой фазах. В газовой фазе частоты столкновений молекул газов при обычных температурах находятся в интервале $10^{10} \div 10^{11}$ л/(моль·с). Эти величины и определяют верхний предел констант скоростей реакций. Продолжительность одного столкновения составляет около $3 \cdot 10^{-13}$ с. Это время жизни активированного комплекса. В жидких средах для незаряженных частиц константы диффузии меняются в интервале $10^9 \div 10^{10}$ л/(моль·с), время жизни диффузионной пары составляет $10^{-8} \div 10^{-11}$ с. За этот промежуток времени частицы в клетке растворителя успевают столкнуться $10^2 \div 10^5$ раз. Из этих данных

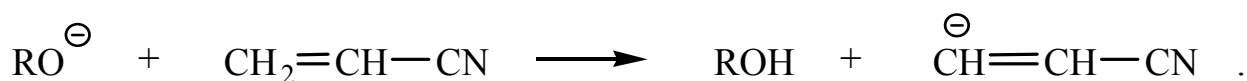
видно, что в жидкой фазе по сравнению с газовой фазой наличие стадии диффузии препятствует протеканию реакции. Однако вероятность протекания реакции в превращениях в жидкой фазе резко возрастает, когда молекулы реагентов оказываются в клетке растворителя.

5.1.2. Проблема «горячих» молекул в газофазных и жидкофазных реакциях

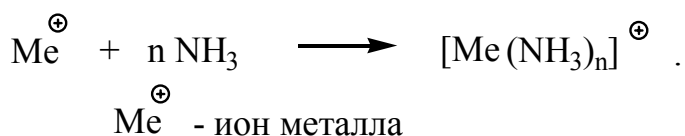
Иногда характер продуктов реакций одного и того же химического превращения оказывается различным при проведении взаимодействий в газовой и жидких фазах. Так, например, спирты в жидкой фазе в условиях катализа алкоголятами легко присоединяются к акрилонитрилу с образованием продуктов присоединения по углерод-углеродной двойной связи:



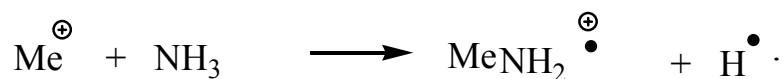
В газовой фазе неожиданно оказалось, что алкоголят-анионы образуют не продукты присоединения к акрилонитрилу, а идет генерация винильных анионов:



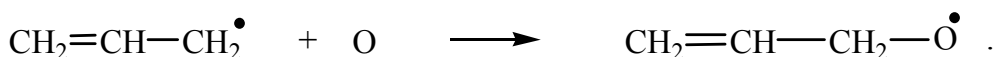
Комплексообразование ионов переходных металлов в жидкой фазе с аммиаком с образованием аммиакатов - хорошо известная реакция:



Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия ионов кобальта (I), никеля (I), меди (I) с аммиаком в газовой фазе показывает, что эта реакция сопровождается разрывом связи азот-водород:



Взаимодействие аллильных радикалов с атомами кислорода в жидкой фазе приводит к образованию аллилоксидных радикалов:



В газовой фазе регистрируется только акролеин, продукт реакции β -распада этого радикала:



Подобных примеров существует достаточно много. Но уже приведенные данные свидетельствуют о том, что существуют случаи, когда характер образуемых продуктов при взаимодействиях в газовой и жидкой фазах оказывается различным. Приведенные реакции объединяет одно явление: все они экзотермичные. В случае эндотермических реакций, при проведении их как в газовой, так и в жидкой фазе, продукты взаимодействия одни и те же.

Возникает вопрос: почему становится возможным различное протекание реакций между одними и теми же реагентами в газовой и жидкой фазах в экзотермических превращениях?

Рассмотрим энергетический профиль экзотермической бимолекулярной реакции, протекающей по схеме (рис.101):



Предположим, что энергии активации и энтальпии этой реакции при переходе от жидкой фазы к газовой не будут меняться. В соответствии с основными положениями химической кинетики ак-

тивными являются те столкновения частиц, которые обладают кинетической энергией равной энергии активации или превышающей ее. Обратим внимание на то, что энергия сталкивающихся частиц по крайней мере должна быть равна потенциальной энергии активированного комплекса.

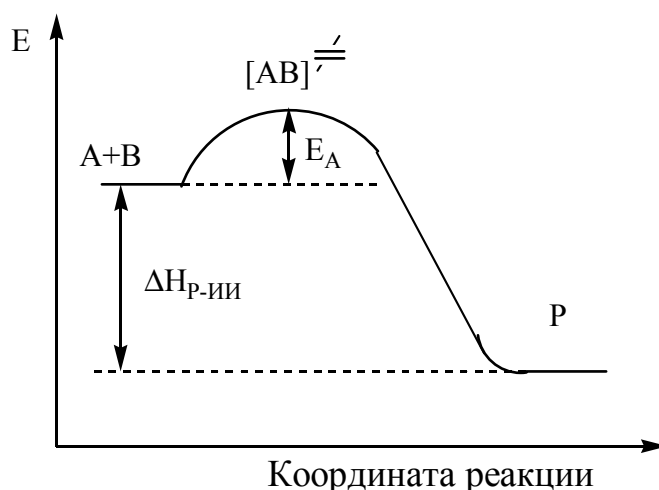


Рис.101. Энергетический профиль экзотермической бимолекулярной реакции

Переход активированного комплекса в продукт реакции **P** сопровождается дополнительным выделением энергии, равной величине энтальпии реакции. Первоначально эта энергия сосредоточена на молекулах вещества **P**. В жидкой фазе она рассеивается в среде за счет непрерывных столкновений молекул образующегося продукта с молекулами растворителя.

В газовой фазе при достаточно малых давлениях энергия системы, выделяемая после прохождения состояния активированного комплекса, концентрируется на молекулах продукта взаимодействия. Это происходит из-за того, что столкновения вновь образующихся молекул с молекулами окружающей среды редки (время жизни переходного состояния 10^{-13} с, а в газовой фазе даже при нормальных условиях интервал времени между двумя столкновениями составляет 10^{-9} с). Следовательно в ходе превращения образуются энергвозбужденные молекулы, которые получили название «горячих».

Судьба «горячих» продуктов может быть следующей:

- Энергия системы может быть понижена в результате столкновений с другими молекулами газа точно так же, как это происходит в жидкой фазе. Вероятность этого направления дезактивации «горячих» молекул возрастает с увеличением давления газа в системе.

- «Горячие» молекулы продукта реакции могут претерпеть распад на молекулы реагентов.

- Энергия «горячих» молекул может быть понижена за счет альтернативных путей распада, отличных от пути распада на исходные соединения. Приведенные примеры указывают на наличие именно таких маршрутов. При этом, естественно, более предпочтительными являются эндотермические процессы.

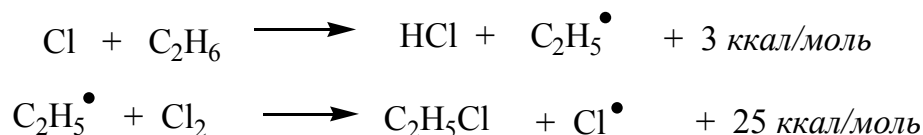
Образование «горячих» молекул в ходе экзотермических химических реакций связано не только со стимуляцией новых направлений превращений. Дезактивация «горячих» молекул за счет упругих столкновений с другими молекулами, распад «горячих» молекул на новые продукты приводит к образованию следующих «горячих» молекул (хотя и с более низкой энергией). Новые «горячие» молекулы обладают повышенными поступательными, вращательными энергиями. Это приводит к изменению распределения Больцмана по скоростям – происходит увеличение количества частиц с большими скоростями. Отсюда возникает посылка к увеличению реакционной способности молекул реагентов.

О величине возможных эффектов дают представления следующие данные. Исследование реакции пердейтероциклогексана с атомами хлора при комнатной температуре и давлении 1 мм рт.ст. с применением специальной техники показало, что образующийся хлористый дейтерий



имеет поступательные температуры 3800, 2900К (поступательные температуры вычислялись в соответствии с уравнением Больцмана $\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}kT$).

Исследование цепного хлорирования этана в жидкой фазе



указывает на возможность возникновения в реакционной среде (жидкой!) горячих точек со временем жизни 10^{-12} с, температура которых на 180-200 градусов выше начальной температуры.

Приведенные в разделе данные свидетельствуют о том, что реакции в газовой и жидкой фазах могут иметь еще одно качественное различие: в экзотермических реакциях характер образуемых продуктов может оказаться разным.

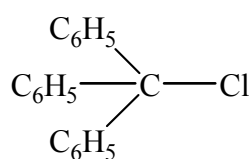
5.1.3. Химические соединения – одинаковы ли они в жидкой и газовой фазах?

Обычно допускается, что молекулы химических соединений одинаковы как в газовой, так и в жидкой фазах. Однако уже само существование понятия «энергия сольватации» указывает на то, что молекулы химических соединений принципиально не могут быть одинаковыми в газовой и жидкой фазах: если есть взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, должен быть и результат этого взаимодействия. Он выражается не только в том, что в ходе сольватации происходит выделение или поглощение энергии, но и в том, что наблюдаются изменения в электронном строении как молекул растворенного вещества, так и растворителя. Поэтому целесообразно ставить вопрос о том, насколько велики

различия в электронном строении химических соединений в газовой и жидкой фазах?

Можно заведомо предполагать, что чем больше энергия сольватации молекул вещества при перенесении их из газовой фазы в жидкую, тем и больше будут наблюдаемые различия.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные по влиянию растворителей на свойства растворенных веществ. В табл.28 приведены данные по величинам дипольных моментов трифенилхлорметана



в разных растворителях.

Дипольный момент молекулы определяется как произведение величины заряда на расстояние между зарядами. Из приведенных в табл.28 данных видно, что дипольный момент трифенилхлорметана в разных растворителях не является постоянной величиной. Изменения в дипольных моментах в данном случае обусловлены изменением характера связи углерод-хлор при переходе от одного растворителя к другому меняется.

Таблица 28

Дипольные моменты μ трифенилхлорметана в разных растворителях и их величины диэлектрической проницаемости ϵ

Растворитель	Формула	ϵ	μ , D
Четыреххлористый углерод	CCl_4	2,24	1,90
Хлористый метилен	CH_2Cl_2	9,08	3,79
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	20,74	6,52
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	37,50	8,85

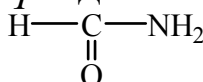
С увеличением полярности растворителей (диэлектрической проницаемости) увеличивается степень ионности этой связи, ее

длина. Трифенилхлорметан в четыреххлористом углероде – мало-полярное соединение, в ацетонитриле – высокополярное.

В табл.29 приведены результаты квантово-химических расчетов по влиянию диэлектрической проницаемости среды на распределение зарядов в молекуле формамида.

Таблица 29

Влияние диэлектрической проницаемости ϵ среды на распределение зарядов q и дипольный момент μ формамида



Параметр	$\epsilon=1$	$\epsilon=20$	$\epsilon=80$
q (O)	-0,408	-0,441	-0,446
q (C)	0,504	0,536	0,550
q (N)	-0,260	-0,280	-0,283
μ , D	3,900	4,120	4,15

В молекуле формамида с увеличением диэлектрической проницаемости среды ϵ возрастают отрицательные заряды на атомах кислорода, азота, увеличивается положительный заряд на атоме углерода и, как следствие, изменяется дипольный момент.

Положение химических сдвигов ядер атомов в спектрах ядерного магнитного резонанса зависит от степени их экранирования: чем сильнее экранировано ядро электронами, тем в более сильных полях проявляется сигнал ядра. В табл.30 приведены химические сдвиги ЯМР ^{31}P трибутилфосфина $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ и трибутилфосфонийдитиокарбоксилата $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^+ - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S}^\ominus \\ \searrow \text{S} \end{array}$ в разных растворителях.

Как видно из табл.30, химические сдвиги ^{31}P в трибутилфосфине практически нечувствительны к изменению природы растворителя. Эти результаты свидетельствуют о том, что электронное окружение вокруг атома фосфора не менялось при

изменении растворителей. Другая картина наблюдается в случае трибутилфосфонийдитиокарбонилата. Здесь уже наблюдается существенная чувствительность к изменению природы растворителя: при переходе от бензола к диметилсульфоксиду электронное экранирование атома фосфора уменьшается.

Таблица 30

Влияние растворителей на химические сдвиги ЯМР ^{31}P трибутилфосфина и трибутилфосфонийдитиокарбонилата

Растворитель	δ , м.д. (C_4H_9) $_3\text{P}$	δ , м.д. (C_4H_9) $_3\text{P}^+-\text{C}(=\text{S})_2^-$
Бензол	-31,39	14,81
Диэтиловый эфир	-31,11	14,99
1,4-Диоксан	-31,23	17,30
Хлороформ	-30,63	20,50
Ацетон	-30,44	21,65
Ацетонитрил	-30,72	24,11
Диметилсульфоксид	-31,52	24,95

Раствор йода в четыреххлористом углероде содержит полосу в области 500 нм. В бензоле дополнительно к этой полосе появляется новая полоса поглощения с максимумом положения при 288 нм. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра своим происхождением обязаны тому, что под действием кванта света происходит перенос электрона с занятых молекулярных орбиталей на свободные. Появ-

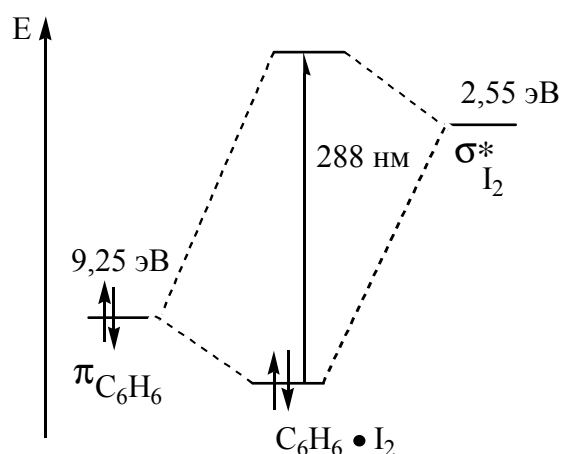
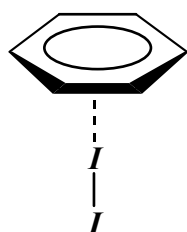


Рис.102. Схематическое изображение формирования новых молекулярных орбиталей в системе бензол + I_2

ление новой полосы поглощения в растворе йода в бензоле свидетельствует о том, что в этой системе образовались новые молекулярные орбитали, которых нет в растворе йода в четыреххлористом углероде. Появление новых молекулярных орбиталей обусловлено взаимодействием σ -разрыхляющей орбитали йода и высших занятых молекулярных орбиталей бензола. Йод обладает высоким сродством к электрону – 2,55 эВ. Бензол характеризуется потенциалом ионизации в 9,25 эВ. Взаимодействие этих орбиталей приводит к формированию новых молекулярных орбиталей (рис.102).

В результате взаимодействия акцепторной молекулы I_2 с донорной молекулой растворителя – бензолом возникает новое химическое соединение. Соединения подобного типа получили название комплексов с переносом заряда, поскольку их основное состояние характеризуется частичным переносом заряда от донорной молекулы к акцепторной. Полоса поглощения при 288 нм связана с переносом электрона с занятой МО комплекса на вакантную. Строение комплекса йода с бензолом имеет следующий вид:



Валентные колебания гидроксильных групп фенолов проявляются в инфракрасных спектрах в области 3400-3600 см^{-1} . Оказалось, что положение этой полосы сильно зависит от природы растворителя: с увеличением основных свойств растворителей наблюдается возрастающий сдвиг частоты гидроксильной полосы в сторону меньших величин (табл.31).

Таблица 31

Сдвиг частоты $\Delta\bar{\nu}$ валентных колебаний гидроксильной группы фенола в различных растворителях

Растворитель	$\Delta\bar{\nu}$, см^{-1}
Циклогексан	0
Бензол	48
Нитрометан	67
Ацетонитрил	160
Ацетон	224
Метанол	218
Диэтиловый эфир	280
Диметилформамид	291
Диметилсульфоксид	362

В инфракрасных спектрах величина кванта энергии, вызывающего переход системы из одного колебательного состояния в другое, пропорциональна силовой постоянной, которая отражает прочность связи между атомами. Чем прочнее связь, тем больше силовая постоянная, тем больший по энергии квант энергии необходим для перевода системы из одного состояния в другое. Энергия кванта E :

$$E = h\nu = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; $\bar{\nu}$ – волновое число (число длин волн электромагнитного излучения на отрезке в 1 см).

Отсюда следует, что наблюдаемый сдвиг полос поглощения в приведенном примере означает ослабление связи между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе фенола при переходе от циклогексана к диметилсульфоксиду. В рассматриваемом случае природа взаимодействия между растворенным веществом и растворителем заключается в образовании водородной связи между

протоном гидроксильной группы фенола и нуклеофильными центрами растворителей.

Существующие экспериментальные данные указывают на то, что взаимодействие растворенного вещества с растворителем может привести к изменению распределения электронной плотности в молекулах (а отсюда с неизбежностью - и к изменению вида молекулярных орбиталей, их энергий), прочности связей и даже к возникновению совершенно новых соединений. Такое многостороннее действие растворителя на молекулы растворенного вещества, конечно, существенно усложняет проблему оценки влияния растворителя на ход химических реакций.

* * *

Приведенные данные показывают, что газофазные и жидкофазные химические реакции в силу ряда обстоятельств могут качественно отличаться друг от друга. Для реакций в жидкой фазе появляется новое явление – клеточный эффект. Растворитель лишь в редких случаях можно рассматривать как инертную среду, в которой проводится превращение. Есть определенные взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя, которые приводят к изменению электронной структуры как реагентов, так и переходного состояния. Это явление уже служит посылкой для изменения реакционной способности при переходе от газовой фазы к жидкой или при изменении природы растворителя.

Принципиальный путь учета влияния среды на ход химической реакции дает термодинамическое рассмотрение влияния растворителей на реакционную способность.

5.2. Термодинамическое рассмотрение влияния растворителей на реакционную способность

В соответствии с теорией активированного комплекса процесс превращения молекул реагентов в продукты связан с преодолением свободноэнергетического барьера. Константа скорости реакции и высота этого барьера связаны уравнением Эйринга:

$$k = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}.$$

Для реакции в газовой фазе



изменение свободной энергии Гиббса активации принимает вид

$$\Delta G_{\text{газ}}^\ddagger = \bar{G}_{AB^\ddagger}^0 - [G_A^0 + \bar{G}_B^0]. \quad (5.10)$$

При переходе от реакций в газовой фазе к реакциям в растворах в уравнении (5.10) появляются дополнительные члены, учитывающие изменение свободной энергии Гиббса вследствие сольватации переходного и исходного состояний:

$$\Delta G_{p-p}^\ddagger = \bar{G}_{AB^\ddagger}^0 + \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} AB^\ddagger}^0 - [\bar{G}_A^0 + \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} A}^0 + \bar{G}_B^0 + \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} B}^0]. \quad (5.11)$$

Из уравнения (5.11) следует, что величина свободной энергии активации реакции в растворе отличается от величины свободной энергии активации реакции в газовой фазе на величину различий в энергиях Гиббса сольватации переходного состояния и реагентов:

$$\Delta G_{p-p}^\ddagger = G_{\text{газ}}^\ddagger + \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} AB^\ddagger}^0 - [\Delta \bar{G}_{\text{сольв.} A}^0 + \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} B}^0]. \quad (5.12)$$

Введя обозначение

$$\Delta \Delta G_{\text{сольв.}}^\ddagger = \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} AB^\ddagger}^0 - [\Delta \bar{G}_{\text{сольв.} A}^0 + \Delta \bar{G}_{\text{сольв.} B}^0], \quad (5.13)$$

получаем

$$\Delta G_{p-p}^{\neq} = \Delta G_{газ}^{\neq} + \Delta \Delta G_{сольв.}^{\neq} . \quad (5.14)$$

Подстановка свободной энергии активации реакции в растворе в уравнение Эйринга приводит к выражению для константы скорости реакции в растворе:

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{газ}^{\neq}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta \Delta G_{сольв.}^{\neq}}{RT}} , \quad (5.15)$$

или

$$k = k_0 e^{-\frac{\Delta \Delta G_{сольв.}^{\neq}}{RT}} , \quad (5.16)$$

где k_0 – константа скорости реакции в газовой фазе, равная

$$k_0 = \frac{\kappa_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{газ}^{\neq}}{RT}} .$$

В логарифмическом виде выражение для константы скорости реакции в растворе приобретает вид

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta \Delta G_{сольв.}^{\neq}}{RT} . \quad (5.17)$$

Целью различных подходов к оценке влияния растворителей на скорости химических превращений является учет величины $\Delta \Delta G_{сольв.}^{\neq}$, а не расчет величины $\Delta G_{газ}^{\neq}$.

В химических превращениях возможны различные соотношения между энергиями сольватации реагентов и энергиями сольватации переходного состояния: сольватация реагентов может преобладать над сольватацией переходного состояния (рис.103а); может реализовываться противоположный вариант (рис.103б), возможны различные промежуточные случаи.

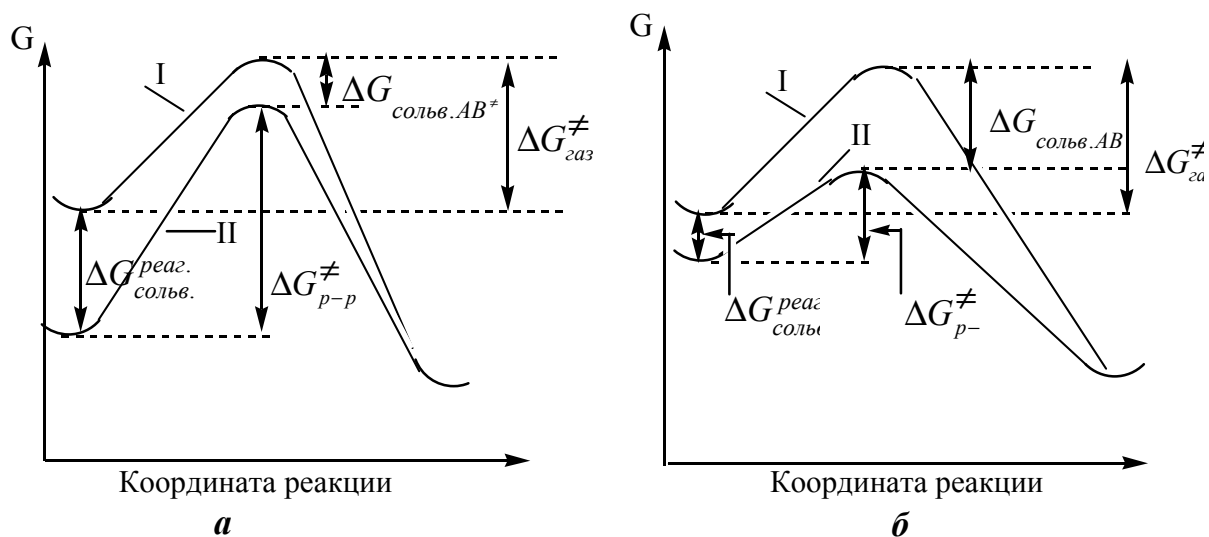


Рис.103. Изменение профилей химической реакции

$A + B \rightleftharpoons AB \xrightleftharpoons{\quad} P$ в случаях: **а** – когда сольватация реагентов преобладает над сольватацией переходного состояния; **б** – когда сольватация переходного состояния преобладает над сольватацией реагентов; I – реакция в газовой фазе; II – реакция в растворе

Одной из сложнейших проблем учета влияния растворителей на скорости реакций является изменение положения переходного состояния на координате реакции при переходе от газовой фазы к раствору, и при переходе от одного растворителя к другому. Сущность проблемы ясна из рис.104.

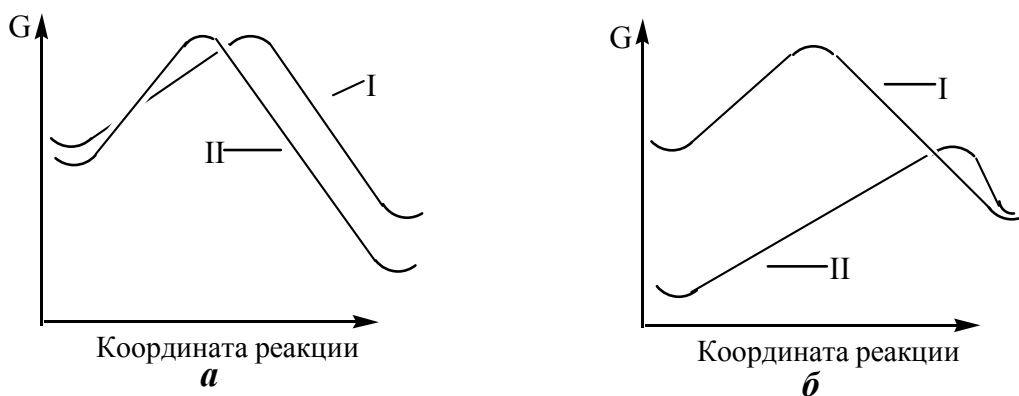


Рис.104. Изменение профилей химической реакции:

а – при преимущественной сольватации продуктов реакции; **б** – при преимущественной сольватации реагентов; I – реакция в газовой фазе; II – реакция в растворе

Сольватации подвергаются все участники реакции: реагенты, переходное состояние, продукты реакции. Рассмотрим вариант преимущественной сольватации продуктов реакции по сравнению с реагентами (рис.104а). Эта ситуация приводит к тому, что по энергиям переходное состояние реакции в растворе становится ближе к реагентам по сравнению с реакцией в газовой фазе. Отсюда в соответствии с расширенной трактовкой постулата Хэммонда переходное состояние реакции в жидкой фазе должно сместиться по координате реакции в сторону реагентов по сравнению с реакцией в газовой фазе.

В случае преимущественной сольватации реагентов при переходе от газовой фазы к раствору (или от одного растворителя к другому) может оказаться (рис.104б), что переходное состояние и продукты реакции по энергиям в растворе станут ближе, чем в случае реакций в газовой фазе. Тогда в соответствии с расширенной трактовкой постулата Хэммонда переходное состояние реакции в растворе по сравнению с реакцией в газовой фазе должно сместиться по координате реакции в сторону продуктов.

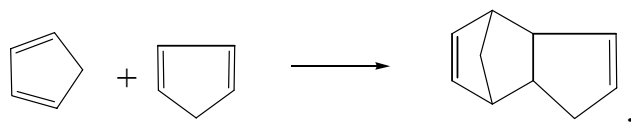
Изменение положения переходного состояния на координате реакции под влиянием сольватационных эффектов предполагает, что при переходе от газовой фазы к раствору, или от одного растворителя к другому будет меняться структура переходного состояния. В них по-разному будут проявляться эффекты кулоновского, донорно-акцепторного взаимодействий, они будут отличаться степенью разрушения старых связей в переходном состоянии. Эти различия сами приводят к различиям в энергиях Гиббса переходного состояния при переходе от газовой фазы к раствору. Таким образом, проблема учета влияния среды на скорость химической реакции становится очень сложной.

В настоящее время существует ограниченное число работ, где сделаны попытки проведения полного анализа влияния среды на ход реакции. Обычные подходы, главным образом полуэмпирические, учитывают изменение положения переходного состояния на координате реакции в неявном виде.

5.3. Некоторые примеры по влиянию растворителей на химические реакции

В настоящем разделе приведены данные, которые дают представление о том, насколько могут быть существенны сольватационные эффекты в химических реакциях.

Имеющиеся данные позволяют утверждать, что существуют такие превращения, в которых влияние растворителей проявляется незначительно, однако есть и такие превращения, в которых оно достаточно значительно. Так, например, реакция димеризации цикlopентадиена



приводящая к получению промышленно важного мономера – дициклопентадиена, с соизмеримой скоростью протекает как в газовой фазе, так и в жидкой среде (табл.32).

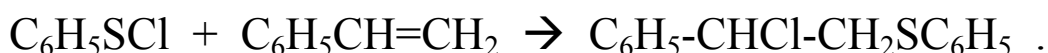
Реакция димеризации цикlopентадиена - один из примеров реакции Дильса-Альдера (диенового синтеза). В этих реакциях разрушение старых и образование новых связей происходят одновременно. Для реакций характерно малополярное переходное состояние. Отсюда и малая чувствительность реакций к изменению природы растворителей.

Таблица 32

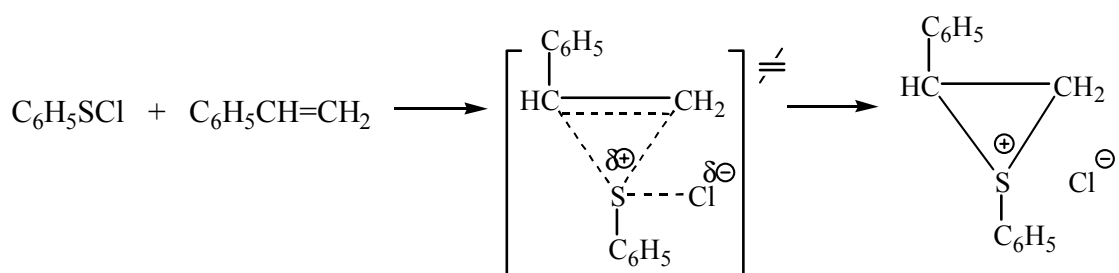
Кинетические параметры реакций димеризации
циклопентадиена в разных растворителях

Растворитель	$k_2 \cdot 10^7$ (20°C), л/(моль·с)	lg A	E _A , кал/моль
Этиловый спирт	19,0	6,4	16,4
Нитробензол	13,0	5,5	15,1
Уксусная кислота	10,0	5,0	14,7
1,4-Диоксан	9,4	6,8	17,3
Сероуглерод	9,3	6,2	16,9
Четыреххлористый углерод	7,9	6,7	17,1
Бензол	6,6	6,1	16,4
Циклопентадиен	5,6	5,8	16,2
Газовая фаза	4,5	6,1	16,7

Существенно большие эффекты растворителя наблюдаются в реакции электрофильного присоединения фенилсульфенилхлорида по двойной связи стирола, которая приводит к образованию 1-хлор-1-фенил-2-фенилтиоэтана:

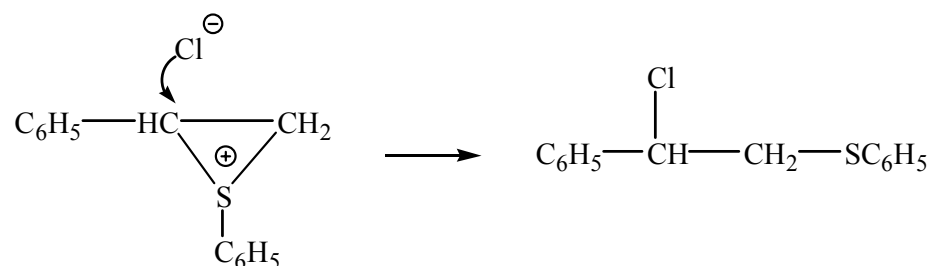


Взаимодействие протекает двухстадийно. На первой стадии атом серы своей вакантной *d*-орбитой (например *d_{z2}*-орбиталью) атакует ВЗМО двойной связи стирола, при этом одновременно происходит гетеролитический разрыв связи S-Cl:



Реакция протекает через полярное переходное состояние и заканчивается образованием эписульфониевого иона, который в ряде случаев может быть изолирован при использовании специальных методов.

Вторая стадия заключается в нуклеофильном замещении атома серы у атома углерода под действием аниона хлора:



Стадией, лимитирующей ход реакции в этом превращении, является стадия образования эписульфониевого иона. В табл.33 приведены кинетические данные по влиянию растворителей на ход этой реакции.

Таблица 33

Влияние растворителей на кинетические параметры реакции электрофильного присоединения фенилсульфонилхлорида к стиролу при 25⁰С

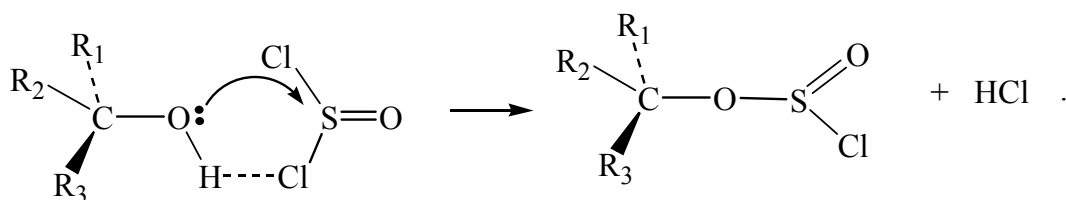
Растворитель	$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, кал/(К ⁰ ·моль)
Гексан	0,06	6,0	58
Четыреххлористый углерод	12,2	5,3	49
n-Ксилол	14,8	4,7	51
Бензол	108	2,8	54
1,4-Диоксан	762	3,1	49
Хлорбензол	839	2,9	43
1,2-Дихлорэтан	20 200	2,8	43
Ацетонитрил	305 400	2,4	39

Из данных табл.33 следует, что изменение природы растворителя очень сильно влияет на скорости рассматриваемой реакции: при переходе от гексана к ацетонитрилу скорость превращения увеличивается более чем в 10^6 раз! Подобного типа влияние растворителей типично для реакций, протекающих через полярное переходное состояние. Иногда влияние растворителей на ход реакций не ограничивается изменением скоростей реакций. Бывают случаи, когда в корне меняется механизм превращения. Примечательным в этом отношении является взаимодействие хлористого тионила с оптически активными спиртами. Молекула хлористого тионила полярная, и атом серы в нем несет большой положительный заряд (рис.105).



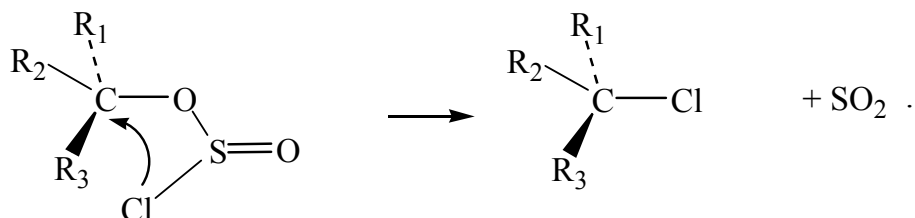
Рис.105. Распределение электронной плотности в единицах заряда электрона (**a**) и длины связей в Å (**б**) в молекуле хлористого тионила (Расчет методом MNDO)

Первая стадия этой реакции заключается в атаке неподеленной парой электронов атома кислорода спирта на атом серы хлористого тионила, одновременно происходит координация атома водорода гидроксила спирта с одним из атомов хлора:



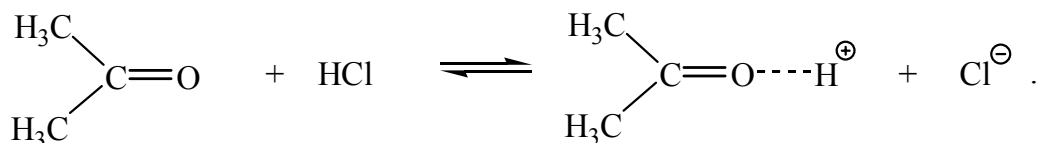
На этой стадии реакции образуются хлорсульфитные производные спиртов. Они являются малостабильными

соединениями и претерпевают дальнейшие превращения. Их характер, как оказалось, существенно зависит от природы растворителя. Если реакция проводится в гексане – неполярном растворителе, то хлорсульфитные производные спиртов распадаются по механизму нуклеофильного внутримолекулярного замещения (S_{N1}):

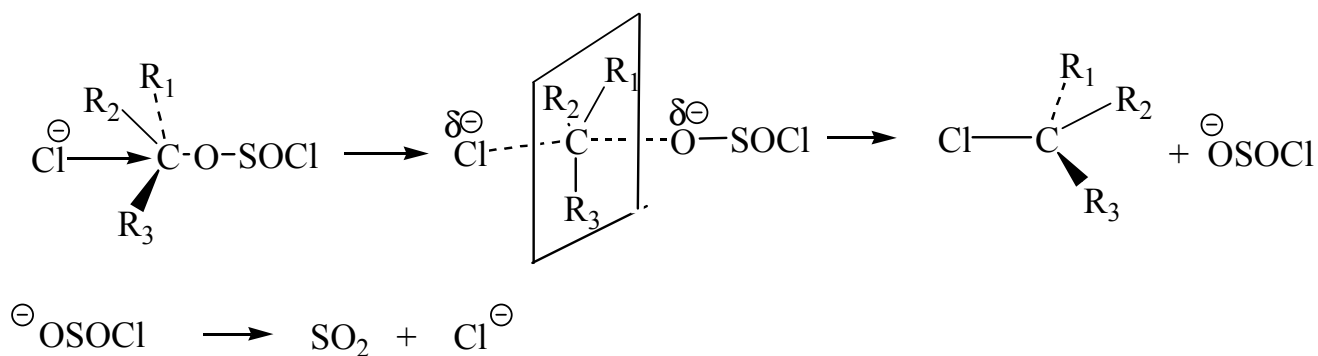


При этом полностью сохраняется исходная конфигурация спирта.

В ацетонитриле, ацетоне выделяющийся на первой стадии хлористый водород диссоциирует на ионы, например:



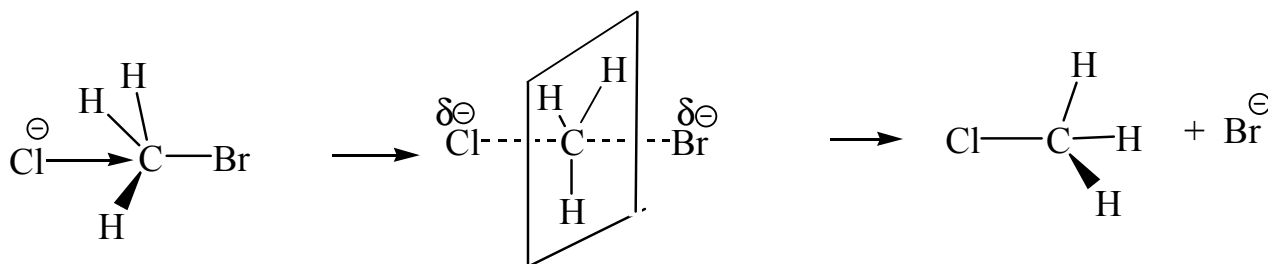
Протон при этом эффективно сольватируется молекулами растворителя. Образующийся в ходе диссоциации анион хлора становится активным участником реакции: он атакует молекулу хлорсульфитного производного спирта. Реакция развивается по типу нуклеофильного бимолекулярного замещения у насыщенного атома углерода (механизм S_{N2}):



В ходе реакции исходная конфигурация спирта полностью меняется на противоположную. Оптически активный спирт в этих

превращениях служит средством, позволяющим экспериментально зафиксировать изменение механизма реакции при переходе от одного растворителя к другому.

Представление о том, как преимущественная сольватация исходного состояния влияет на реакционную способность, дают данные по реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения атома брома в бромистом этиле анионом хлора:



Анион хлора гораздо сильнее сольватируется молекулами растворителей, чем переходное состояние рассматриваемой реакции. В первом случае целочисленный отрицательный заряд сосредоточен на одном атоме, в переходном состоянии он делокализован на пяти атомах. Кинетические параметры реакции приведены в табл.34.

Таблица 34

Константы скорости k и энергии активации E_A реакции
 $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Br}^-$ в различных средах

Растворитель	k (25 ⁰ C), см ³ /(молекул·с)	E_A , ккал/моль	$k_{\text{отн.}}$
Газовая фаза	$2,1 \cdot 10^{-11}$	2,4	$2,5 \cdot 10^{15}$
Ацетон	$5,5 \cdot 10^{-21}$	14,4	$6,6 \cdot 10^5$
Диметилформамид	$8,3 \cdot 10^{-22}$	17,9	$1,0 \cdot 10^5$
Метанол	$1,0 \cdot 10^{-26}$	-	1,2
Вода	$8,3 \cdot 10^{-27}$	24,6	1,0

В рассматриваемой реакции при переходе от газовой фазы к воде энергии активации увеличиваются на 22 ккал/моль, а скорости реакций изменяются в 10^{15} раз!

Значительные эффекты растворителей характерны для реакций, где либо реагенты, либо переходные состояния представляют собой высокополярные соединения (в предельном случае – ионы). В радикальных реакциях изменение природы растворителя влияет на скорости реакций в существенно меньшей степени. В табл.35 приведены данные по влиянию растворителей на реакцию присоединения *n*-диметиламинофенилсульфенильного радикала к α -метилстиролу:

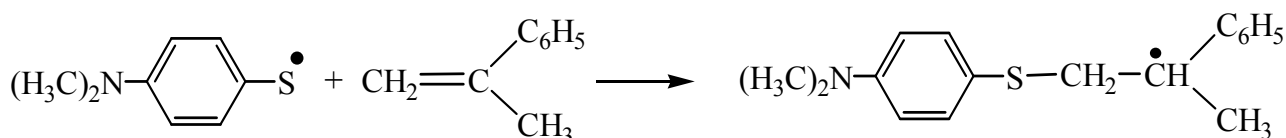
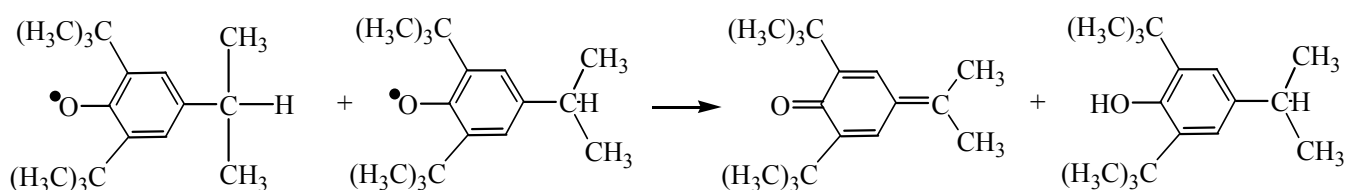


Таблица 35

Влияние растворителей на относительные константы скорости реакций $k_{\text{отн.}}$ присоединения *n*-диметиламинофенилсульфенильного радикала к α -метилстиролу

Растворитель	Циклогексан	Четыреххлористый углерод	Бензол	Этанол	Ацетонитрил	Диметилсульфоксид
$k_{\text{отн.}}$	35	19	6,8	2,8	1,7	1,0

В табл.36 приведены данные по влиянию растворителей на реакцию диспропорционирования 2,6-ди-*tert*-бутил-4-изопропилфенксийного радикала:



Влияние растворителей на относительные константы скорости $k_{отн.}$ реакций диспропорционирования 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропилфенксильного радикала

Растворитель	Бензол	Циклогексан	Хлорбензол	Анизол	Ацетонитрил
$k_{отн.}$	1,0	1,8	1,4	1,5	2,6

Из приведенных примеров следует, что действительно в радикальных превращениях различного типа изменение природы растворителей сравнительно мало влияет на скорости превращений.

Так как существенные эффекты растворителей наблюдаются в полярных реакциях, то вполне понятен факт, что первые работы по оценке влияния среды на скорости реакций были посвящены именно подобным превращениям.

5.4. Влияние растворителей на электростатические взаимодействия между реагентами

Исторически изучение влияния структурных изменений в реагентах на активность начиналось с осознания важной роли кулоновских взаимодействий между реакционными центрами. Поэтому и первые работы по исследованию влияния растворителей на скорости химических реакций начинались с разработки методов оценки влияния среды на эти взаимодействия.

Эти подходы рассматривают свободную энергию активации Гиббса в виде двух составляющих: неэлектростатической $\Delta G_0^\ddagger$ и электростатической $\Delta G_{эл.ст.}^\ddagger$ частей:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_{эл.ст.}^\ddagger \quad (5.18)$$

Предполагается, что среда не влияет на неэлектростатическую часть свободной энергии активации, а всё влияние растворителя обусловлено изменением электростатического члена.

В соответствии с теорией активированного комплекса выражение для констант скорости химической реакции тогда можно представить следующим образом:

$$k = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{эл.см.}^\ddagger}{RT}}. \quad (5.19)$$

Или:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{эл.см.}^\ddagger}{RT}}; \quad (5.20)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta G_{эл.см.}^\ddagger}{RT}. \quad (5.21)$$

Здесь

$$k_0 = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}}. \quad (5.22)$$

Учет влияния среды на электростатическую часть свободной энергии активации ведется в рамках различных моделей, простейшей из которых является взаимодействие двух точечных зарядов.

5.4.1. Сближение двух точечных зарядов

В качестве параметра, характеризующего свойства растворителей, в этой модели принимают их статическую диэлектрическую проницаемость ϵ . Предполагается, что две частицы с зарядами $Z_A \cdot e$ и $Z_B \cdot e$ (e – заряд электрона) первоначально находятся на бесконечно большом расстоянии, и в ходе реакции они сближаются на расстояние d_{AB} (рис.106).

Взаимодействующие заряды образуют закрытую термодинамическую систему. Растворитель представляют как совершенно однородную бесструктурную среду с диэлектрической проницаемостью ε . В этой среде на взаимодействующие заряды на расстоянии x действует кулоновская сила:

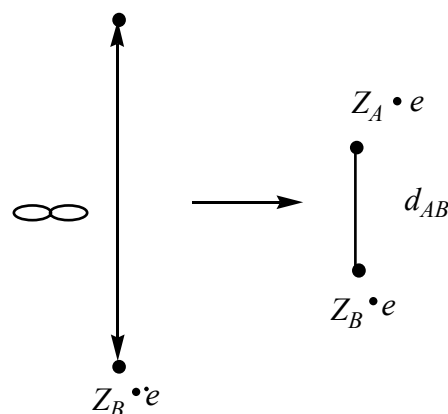


Рис.106. Модель сближения двух точечных зарядов

$$F = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\varepsilon \cdot x^2} . \quad (5.23)$$

При изменении расстояния между взаимодействующими зарядами на величину dx производится работа dW :

$$dW = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\varepsilon \cdot x^2} dx . \quad (5.24)$$

Если расстояние между взаимодействующими зарядами будет изменяться от бесконечности до d_{AB} , то произведенную при этом работу можно выразить уравнениями

$$\int_0^W dW = \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\varepsilon \cdot x^2} dx ; \quad (5.25)$$

$$W = - \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\varepsilon \cdot d_{AB}} . \quad (5.26)$$

Работа, совершаемая закрытой термодинамической системой при постоянном давлении и постоянной температуре, равна взятому с обратным знаком изменению энергии Гиббса, т.е.:

$$\Delta G = -W .$$

Откуда изменение энергии Гиббса при сближении двух зарядов:

$$\Delta G = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\varepsilon \cdot d_{AB}} . \quad (5.27)$$

Полученная величина изменения свободной энергии Гиббса представляет собой электростатическую часть свободной энергии активации при сближении двух заряженных точечных зарядов, отнесенную к отдельным частицам. Для перевода ее в мольные величины необходимо полученную величину ΔG умножить на число Авогадро N_A :

$$\Delta G_{\text{эл.ст.}}^{\neq} = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2 \cdot N_A}{\varepsilon \cdot d_{AB}} \quad (5.28)$$

Подстановка электростатической части свободной энергии активации в уравнение (5.21) приводит к новому уравнению:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2 \cdot N_A}{\varepsilon \cdot d_{AB} \cdot R \cdot T} \quad (5.29)$$

В литературе выражение (5.29) получило название уравнения Скетчарда. Из полученного уравнения следует:

- Если сближающиеся заряды несут одинаковые знаки, то их взаимодействие тормозит реакцию. Чем больше эти заряды, тем меньше константа скорости реакции.

- Если сближающиеся заряды имеют противоположные знаки, то их взаимодействие ускоряет реакцию. Чем больше эти заряды, тем больше константы скорости реакции.

- Во всех случаях должна наблюдаться линейная зависимость логарифмов экспериментальных констант скоростей от величин, обратных диэлектрической проницаемости среды.

- Величина электростатического вклада в реакционную способность уменьшается при возрастании диэлектрической проницаемости растворителей. При переходе от растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью, скорость реакций между частицами, имеющими одинаковый знак заряда, будет

возрастать. Скорость реакций между частицами, имеющими разноименные заряды, должна уменьшаться с возрастанием диэлектрической проницаемости растворителей.

Если диэлектрическая проницаемость среды стремится к бесконечности, то электростатический член в уравнении Скетчарда превращается в нуль. Отсюда следует физический смысл свободного члена в этом уравнении. При $\epsilon \rightarrow \infty$

$$\lg k = \lg k_0$$

и

$$k = k_0.$$

Величина k_0 в уравнении Скетчарда равна константе скорости реакции при бесконечно большой диэлектрической проницаемости.

Уравнение Скетчарда не содержит ограничений на величины сближающихся зарядов: заряды могут быть как целочисленными, так и дробными.

Рассмотренная модель легко может быть расширена на случай сближения равномерно заряженных сфер (рис.107).

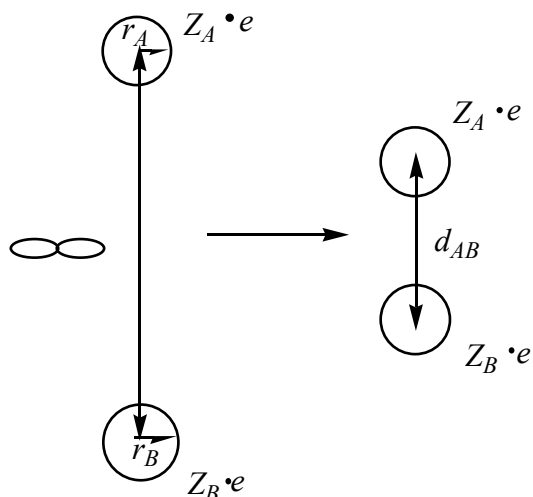


Рис.107. Модель сближения двух равномерно заряженных сфер

Если, например, исследуется реакция между двумя ионами, то

В соответствии с закономерностями электростатики взаимодействие равномерно заряженных сфер равно взаимодействию точечных зарядов, помещенных в центр сфер.

Уравнение Скетчарда принципиально позволяет определить расстояние, на которое сближаются два заряда в ходе взаимодействия.

можно получить зависимость логарифмов экспериментальных констант скоростей реакций от величин, обратных диэлектрической проницаемости (рис.108). При известных зарядах сближающихся ионов из экспериментально определяемого тангенса угла наклона прямой (рис.108) легко рассчитывается расстояние d_{AB} . В качестве иллюстрации можно привести реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с бромацетатом натрия:

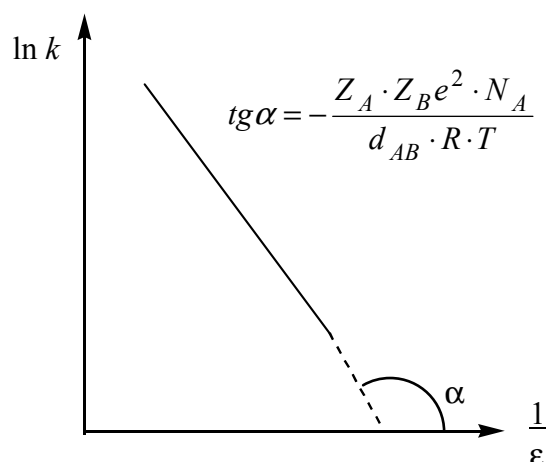
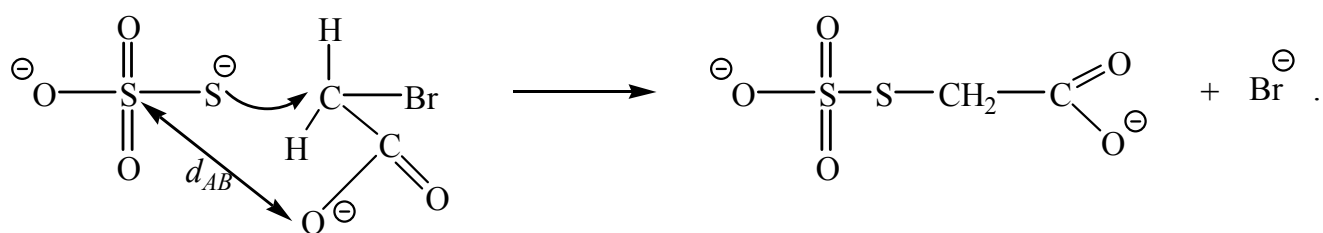


Рис.108. Зависимость логарифмов констант скоростей от величины ϵ^{-1} для реакции взаимодействия ионов с одинаковым знаком зарядов



Это превращение относится к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. В переходном состоянии этой реакции тиосульфат-анион атакует атом углерода аниона бромуксусной кислоты:



Полученное экспериментальное значение d_{AB} для рассматриваемой реакции составляет 6Å.

5.4.2. Разъединение двух точечных зарядов

Эта задача по методу своего решения идентична только что рассмотренной, но приводит к несколько иным результатам. Вновь

предполагается, что растворитель представляет собой бесструктурную среду (континуум) с диэлектрической проницаемостью ϵ . Взаимодействующие заряды образуют закрытую термодинамическую систему.

В исходном состоянии два взаимодействующих заряда ($Z_A \cdot e$ и $Z_B \cdot e$) находятся на расстоянии d_{AB} , в переходном состоянии расстояние между ними достигает величины $d_{AB}^\ddagger$ (рис.109).

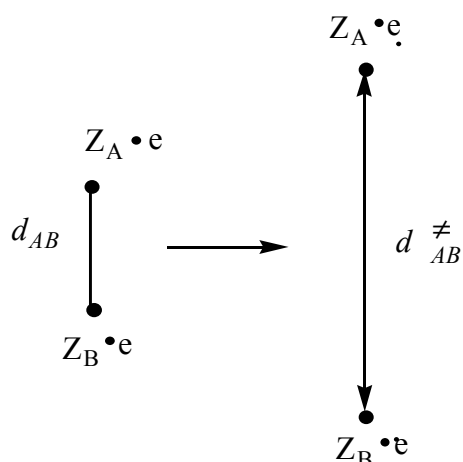


Рис.109. Модель разъединения двух точечных зарядов

Работа по разъединению двух точечных зарядов выражается интегралом

$$W = \int_{d_{AB}}^{d_{AB}^\ddagger} \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon \cdot x^2} dx \quad (5.30)$$

Откуда

$$W = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{d_{AB}} - \frac{1}{d_{AB}^\ddagger} \right) \quad (5.31)$$

Поскольку для закрытых термодинамических систем, как уже указывалось, справедливо соотношение $\Delta G = -W$, то электростатическая часть энергии Гиббса разъединения двух зарядов будет составлять

$$\Delta G_{эл.чл.}^\ddagger = - \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2 \cdot N_A}{\epsilon} \left(\frac{1}{d_{AB}} - \frac{1}{d_{AB}^\ddagger} \right) \quad (5.32)$$

Число Авогадро N_A в уравнении (5.32) введено для перевода изменения свободной энергии Гиббса, приходящейся на одну молекулу, в мольные единицы.

Подстановка электростатической части свободной энергии активации Гиббса в уравнение (5.21) приводит к выражению,

описывающему влияние растворителя на константы скорости реакций при разъединении двух зарядов,

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2 \cdot N_A}{\varepsilon \cdot R \cdot T} \left(\frac{1}{d_{AB}} - \frac{1}{d_{AB^\ddagger}} \right) . \quad (5.33)$$

Обратим внимание на некоторые следствия, вытекающие из уравнения (5.33):

- Если разъединяющиеся заряды имеют одинаковый знак, то электростатический член способствует увеличению скорости реакции.

- Если разъединяющиеся заряды несут противоположные знаки, то электростатический член способствует уменьшению константы скорости реакции.

- Вклад электростатической составляющей в свободную энергию активации уменьшается при возрастании диэлектрической проницаемости среды. Во всех случаях должна наблюдаться линейная зависимость между логарифмами экспериментальных констант скоростей и величиной, обратной диэлектрической проницаемости среды $\frac{1}{\varepsilon}$.

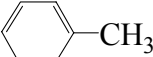
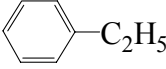
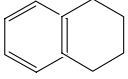
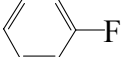
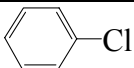
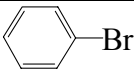
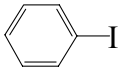
- Если в ходе реакции происходит разъединение разноименных зарядов, то возрастание диэлектрической проницаемости среды будет увеличивать экспериментальную константу скорости реакции.

Как и в предыдущем случае, величина k_0 в уравнении (5.33) равна константе скорости реакции при бесконечно большой диэлектрической проницаемости. Рассматриваемая модель также не содержит ограничений на величины зарядов: они могут быть и целыми, и дробными. Она распространяется и на разъединение равномерно заряженных сфер. Из результата исследования моделей

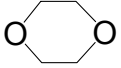
следует, что диэлектрическая проницаемость в ряде случаев может быть важным параметром растворителей (табл.37).

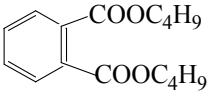
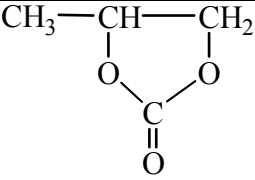
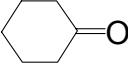
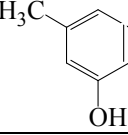
Таблица 37

Диэлектрическая проницаемость ϵ некоторых растворителей

Растворитель	Формула	ϵ *
Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	1,8 (20)
Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1,9 (20)
Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	1,9 (20)
Циклогексан		2,0 (20)
Бензол		2,3 (25)
Толуол		2,4 (25)
Этилбензол		2,4 (25)
Тетралин		2,8 (25)
Дихлорметан	CH_2Cl_2	8,9 (25); 9,08 (20)
1,2-Дихлорэтан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	10,36 (25)
Хлороформ	CHCl_3	4,81 (20); 4,7 (20)
Тетрахлорметан	CCl_4	2,24 (20)
Фторбензол		5,42 (25)
Хлорбензол		5,62 (25)
Бромбензол		5,40 (25)
Йодбензол		4,62 (20)

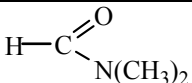
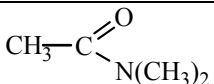
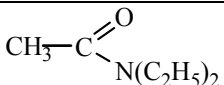
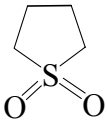
Продолжение табл.37

Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	4,34 (20)
1,4-Диоксан		2,21 (25)
Тetraгидрофуран		7,39 (25)
1,2-Диметоксиэтан	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	7,0 (20)

Анизол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	4,33 (20)
Этилацетат	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	6,02 (25)
Дибутилфталат		6,4 (30)
Трибутилфосфат	$(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	6,8 (25)
Триметилфосфат	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	20,6 (25)
Пропиленкарбонат		69,0 (25)
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	20,7 (25)
Циклогексанон		18,3 (20)
Метилэтилкетон	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	18,4 (25)
Ацетофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	17,39 (25)
Вода	H_2O	80,10 (20)
Метиловый спирт	CH_3CONH_2	32,65 (25)
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$	24,3 (25)
Пропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20,1 (25)
Изопропиловый спирт	$(\text{CH}_3)_2\text{CHONH}_2$	18,3 (25)
<i>n</i> -Бутиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	17,1 (25)
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	$(\text{CH}_3)_3\text{CONH}_2$	10,9 (30)
<i>n</i> -Октиловый спирт	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	3,4 (25)
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	11,4 (40)
<i>мета</i> -Крезол		18,0 (25)
Муравьиная кислота	HCOOH	57,9 (20)
Уксусная кислота	CH_3COOH	6,15 (20)
Масляная кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	2,97 (20)

Окончание табл.37

Олеиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2,46 (20)
Формамид	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	111,5 (20)
<i>N</i> -Метилформамид	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_3$	189,5 (20)
<i>N</i> -Метилацетамид	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_3$	178,9 (25)

N,N-Диметилформамид		36,7 (25)
N,N-Диметилацетамид		37,78 (25)
N,N-Диэтилацетамид		37,8 (25)
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	38,0 (25)
Пропионитрил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	27,0 (20)
Бензонитрил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$	25,2 (25)
Нитрометан	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	38,57 (25)
Нитроэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NO}_2$	28,06 (18)
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$	34,8 (25)
Гексаметилтриамид фосфорной кислоты	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P=O}$	30,0 (20)
Диметилсульфоксид	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	45,0 (25); 48,9 (20)
Тетраметиленсульфон		44,0 (30)
Сероуглерод	CS_2	2,64 (20)

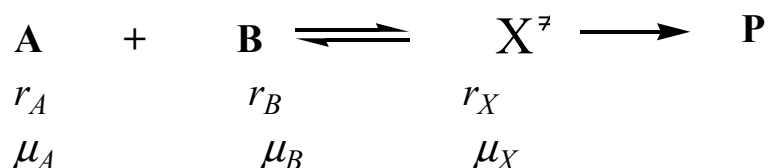
* В скобках приведены температуры измерений в $^{\circ}\text{C}$.

Из данных табл.37 следует, что диэлектрическая проницаемость растворителей в зависимости от структуры молекул меняется в очень широких пределах. Тем самым возникают посылки для сильного влияния природы растворителей на скорость полярных реакций.

5.4.3. Реакции между полярными молекулами

Часто в химические реакции вступают электронейтральные молекулы, обладающие тем или иным дипольным моментом. В переходном состоянии дипольный момент может изменяться — увеличиваться или уменьшаться. Логика оценки влияния растворителей на эти реакции несколько отлична от логики предыдущих случаев.

Рассмотрим реакцию между частицами **A** и **B**, протекающую через активированный комплекс $X^\ddagger$, с образованием продукта реакции **P**:



Частицы **A** и **B**, а также активированный комплекс $X^\ddagger$ представим в виде сфер с радиусами r_A , r_B , r_X и дипольными моментами μ_A , μ_B , μ_X . Если указанная реакция протекает в газовой фазе, то константу скорости ее можно выразить уравнением

$$k_0 = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}},$$

где символ «0» указывает на газофазные условия проведения превращения.

Константу скорости реакции в растворе можно выразить аналогичным уравнением:

$$k = \frac{\kappa_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{p-p}^\ddagger}{RT}},$$

где $\Delta G_{p-p}^\ddagger$ - изменение свободной энергии активации Гиббса для реакции в жидкой фазе. Величина $\Delta G_{p-p}^\ddagger$ отличается от $\Delta G_0^\ddagger$ на величину различия в свободных энергиях сольватации активированного комплекса $X^\ddagger$ и реагентов (**A** и **B**):

$$\Delta G_{p-p}^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + [\Delta G_X^{\text{сольв.}} - (\Delta G_A^{\text{сольв.}} + \Delta G_B^{\text{сольв.}})].$$

Кирквуд показал, что при перенесении диполя из среды с диэлектрической проницаемостью, равной единице (такой величиной ϵ обладает вакуум), в непрерывную бесструктурную

среду с диэлектрической проницаемостью ε , изменение свободной энергии Гиббса составляет

$$\Delta G^{\text{сольв.}} = - \frac{N_A \cdot \mu^2}{r^3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (5.34)$$

где μ – дипольный момент частицы; r – ее радиус.

Выражение (5.34) определяет мольную величину свободной энергии сольватации диполя. Эта энергия обусловлена электростатическим взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества. С учетом уравнения (5.34) выражение для свободной энергии активации Гиббса для реакции в растворе приобретает вид

$$\Delta G_{p-p}^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} + N_A \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3} \right). \quad (5.35)$$

Отсюда зависимость логарифма константы скорости реакции в растворе от полярности среды можно выразить уравнением

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3} \right). \quad (5.36)$$

Если рассматривается мономолекулярное превращение, например гетеролиз какой-либо связи, то логарифм константы скорости для реакции в растворе выражается уравнением

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{\mu^2}{r^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3} \right), \quad (5.37)$$

где r и r_X – радиусы исходной молекулы и активированного комплекса, а μ и μ_X – соответствующие дипольные моменты.

Выражения (5.34), (5.36), (5.37) получили название уравнений Кирквуда.

Влияние диэлектрической проницаемости растворителей на взаимодействие между диполями несколько с иных, по сравнению с Кирквудом, позиций рассмотрели Лейдлер и Ландскронер. В результате ими было получено уравнение

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{3}{8} \cdot \frac{N_A}{RT} \cdot \left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3} \right), \quad (5.38)$$

которое впоследствии получило название уравнения Лейдлера-Ландскронера.

Необходимо обратить внимание на то, что если в уравнениях (5.36), (5.37) величина k_0 является константой скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью, равной единице (т.е. она относится к вакууму), то в выражении (5.38) величина k_0 представляет собой константу скорости реакции в среде с $\varepsilon=2$.

Казалось бы, что случаи взаимодействия полярных молекул, описываемые либо уравнением (5.36), либо (5.38), легко различимы. Эти уравнения предполагают различную функциональную зависимость экспериментальных констант скоростей реакций от диэлектрической проницаемости: в первом случае логарифмы констант скоростей должны описываться линейной зависимостью от функции Кирквуда $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$, во втором линейной зависимостью от величины $\frac{1}{\varepsilon}$. Однако указанные две величины сами находятся в хорошей линейной зависимости друг от друга (рис. 110).

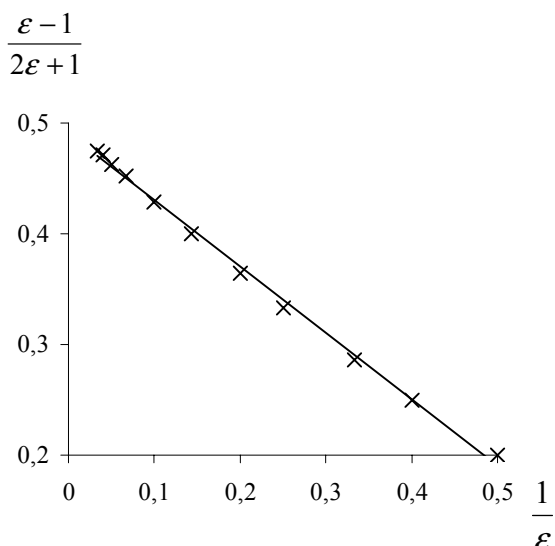


Рис.110. Зависимость функции Кирквуда $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ от величины $\frac{1}{\epsilon}$ в интервале диэлектрических проницаемостей от 2 до 30 могут быть различными (рис.111).

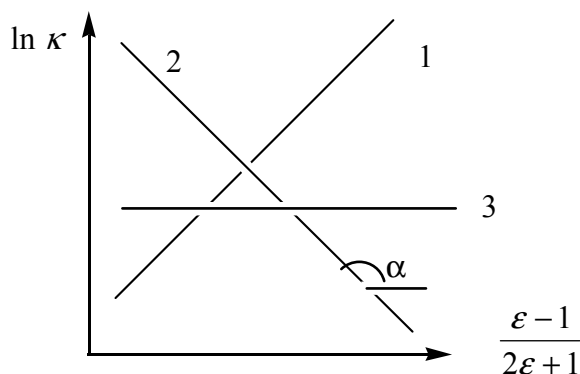


Рис.111. Зависимости логарифмов констант скоростей $\lg k$ при взаимодействии двух диполей от функции Кирквуда $(\epsilon-1/2\epsilon+1)$: **1** - увеличение реакционной способности с ростом полярности растворителей; **2** - понижение активности с увеличением функции Кирквуда; **3** - отсутствие влияния растворителей на скорости реакций

Наличие такой корреляции (рис.110) приводит к тому, что уравнения (5.36) и (5.38) являются практически неразличимыми. Различие между функцией Кирквуда и $\frac{1}{\epsilon}$ заключается в том, что первая функция с увеличением ϵ возрастает и асимптотически приближается к величине 0,5. Функция же $\frac{1}{\epsilon}$ с ростом ϵ убывает, стремясь к нулю.

Рассмотрим уравнение (5.36) подробнее. Зависимости логарифмов констант скоростей химических реакций от функции Кирквуда

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{N_A}{RT} \cdot \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3} \right)$$

Реакционная способность может возрасть с увеличением численных значений функции Кирквуда (с увеличением

диэлектрической проницаемости). Этому случаю соответствует прямая 1 на рис.111. Активность может уменьшаться с ростом полярности растворителей (прямая 2 на рис.111). Наконец, возможен случай отсутствия влияния полярностей растворителей на скорости реакций (прямая 3 на рис. 111).

Тангенс угла наклона на графических зависимостях, получаемых на основе уравнения (5.36):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{N_A}{RT} \cdot \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3} \right) . \quad (5.39)$$

Если реализуется условие

$$\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} < \frac{\mu_X^2}{r_X^3} , \quad (5.40)$$

что весьма вероятно в том случае, когда переходное состояние является более полярным, чем реагенты, то выражение в скобках в уравнении (5.36) становится отрицательным, и тангенс угла наклона прямой на рис.111 будет положительной величиной (прямая 1 на рис.111).

Если для реагирующей системы справедливо неравенство

$$\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} > \frac{\mu_X^2}{r_X^3} , \quad (5.41)$$

что может реализоваться тогда, когда реагенты более полярны, чем переходное состояние, то влияние растворителей на активность будет описываться зависимостями, подобными случаю, описываемому кривой 2 на рис.111.

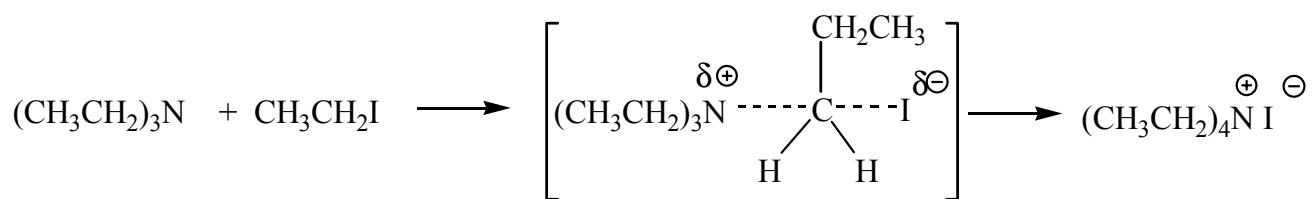
Если же соблюдается условие

$$\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \approx \frac{\mu_X^2}{r_X^3} , \quad (5.42)$$

выражение в скобках в уравнении (5.36) становится близким к нулю. В этом случае изменение полярности растворителей не будет влиять на реакционную способность системы (кривая 3 на рис.111).

Специально необходимо отметить, что факт отсутствия влияния полярности среды на скорости взаимодействия между двумя диполями не свидетельствует о протекании реакции через неполярное переходное состояние. Соотношение (5.42) не содержит этого условия. Переходное состояние в реакциях, в которых не проявляется влияние изменения полярности растворителей на скорости превращений, может быть существенно полярным. Отсутствие чувствительности к природе растворителя в реакциях полярных молекул в соответствии с уравнениями (5.36) и (5.42) объясняется тем, что растворители одинаково влияют на изменение свободноэнергетических уравнений реагентов и переходного состояния.

Уравнения (5.36) и (5.38) во многих случаях удовлетворительно описывают влияние растворителей на скорости реакций между полярными молекулами. На рис.112 приведена зависимость реакционной способности в реакции Меншуткина между триэтиламином и йодистым этилом от функции Кирквуда:



Реакции изучались в смесях ацетона и бензола (прямая 1 на рис. 112) и в смесях 1,4-диоксана и ацетона (прямая 2 на рис.112). Изменение соотношения долей отдельных растворителей позволяло изменять диэлектрическую проницаемость среды.

В переходном состоянии рассматриваемой реакции происходит существенное разделение зарядов. Есть все посылки предполагать,

что в данном превращении полярность активированного комплекса превосходит полярность реагентов. Как видно из рис.112, наблюдается удовлетворительная корреляция логарифмов относительных констант скоростей обсуждаемых взаимодействий в различных средах от функции Кирквуда. Тангенсы углов наклона прямых на рис.112 - положительные величины, что согласуется с высказанным предположением о высокой полярности переходного состояния.

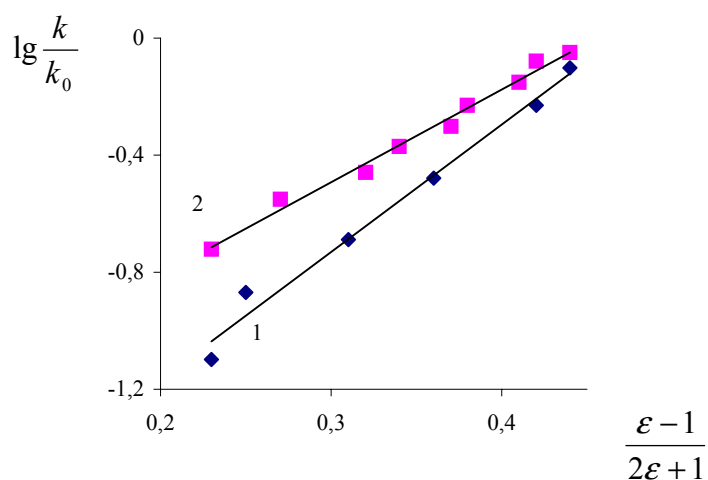


Рис.112. Зависимость логарифмов относительных констант скоростей $\lg k/k_0$ от функции Кирквуда для реакций триэтиламина с йодистым этилом при 40⁰С: **1** – смеси бензол – ацетон; **2** – смеси 1,4-диоксан – ацетон; k_0 – константа скорости в чистом ацетоне

нием Кирквуда (5.36) должна была быть одна прямая! При переходе от системы растворителей бензол – ацетон к системе 1,4-диоксан – ацетон реакционная способность изменяется скачкообразно (это свидетельствует о влиянии на реакционную способность, кроме функции Кирквуда, каких-то дополнительных факторов). Более того, меняются тангенсы углов наклона прямых.

Казалось бы, что данные рис.112 можно рассматривать как хорошее соответствие теоретических представлений о взаимодействии полярных молекул с экспериментальными данными. Действительно, наблюдаются ожидаемые линейные зависимости. Однако необходимо обратить внимание на то, что прямых на рис.112 две, в то время как в соответствии с уравнением

Поскольку величины тангенсов угла наклона прямых на рис.112 должны определяться выражением

$$\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_X^2}{r_X^3},$$

то следует, что при переходе от одной системы растворителей к другой менялись структуры реагентов и переходного состояния.

Таким образом, в рассматриваемом случае уравнение Кирквуда хорошо описывает влияние растворителей лишь тогда, когда их структура меняется относительно мало (например, смеси бензол – ацетон или 1,4-диоксан – ацетон). Когда же структура растворителей изменяется существенно, то иногда какой-либо зависимости между реакционной способностью и функцией Кирквуда нет. Подтверждением этого могут служить данные рис.113, где приведена корреляция логарифмов относительных констант скоростей от функции Кирквуда для реакций между триэтиламином и йодистым этилом в широком кругу растворителей. Как видно из рис.113, в данном случае проявляется лишь тенденция к возрастанию реакционной способности с увеличением полярности растворителей. Природа растворителей существенно влияет на активность: константы скорости реакций в изученном кругу растворителей изменяются почти в 10^5 раз. Однако существенный разброс точек на рис. 113 позволяет утверждать, что диэлектрическая проницаемость растворителей является далеко не единственным их свойством, влияющим на реакционную способность. В этой связи возникает вопрос: какие явления, связанные с описанием влияния растворителей, нами не были учтены?

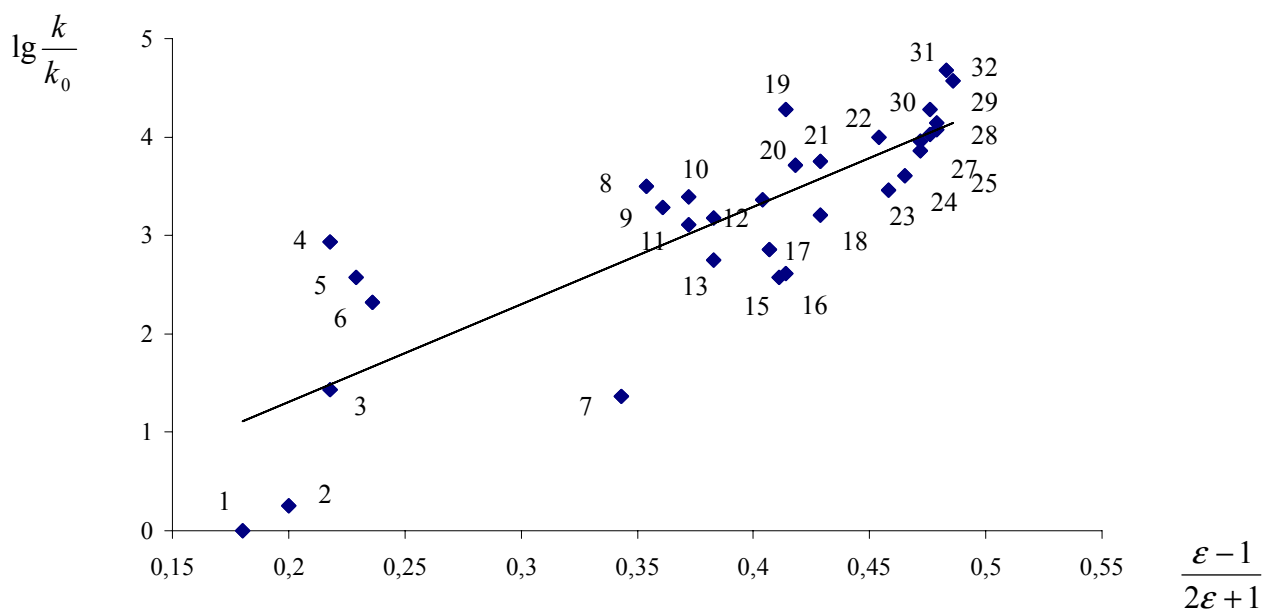


Рис. 113. Корреляция логарифмов относительных скоростей $\lg \frac{k}{k_0}$ от функции Кирквуда для реакции триэтиламина с йодистым этилом в разных растворителях при 25°C ; k_0 – константа скорости реакции в н-гексане (Растворители: 1 – н-гексан, 2 – циклогексан, 3 – тетрахлорметан, 4 – 1,4-диоксан, 5 – бензол, 6 – толуол, 7 – диэтиловый эфир, 8 – йодбензол, 9 – хлороформ, 10 – бромбензол, 11 – хлорбензол, 12 – этилбензол, 13 – этилацетат, 14 – 1,1,1-трихлорметан, 15 – хлорциклогексан, 16 – бромциклогексан, 17 – тетрагидрофуран, 18 – 1,1-дихлорэтан, 19 – 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 20 – дихлорметан, 21 – 1,2-дихлорэтан, 22 – ацетофенон, 23 – метилэтилкетон, 24 – ацетон, 25 – пропионитрил, 26 – бензонитрил, 27 – нитробензол, 28 – N,N-диметилформамид, 29 – ацетонитрил, 30 – нитрометан, 31 – диметилсульфоксид, 32 – пропиленкарбонат)

В начале данной главы отмечалось, что константы скорости реакций в растворах являются эффективными. В их величины входят константы скорости образования и распада диффузионных пар. Рассмотренные нами электростатические модели влияния растворителей не учитывают эти константы, их изменение при переходе от одного растворителя к другому.

Электростатические модели часто пытаются оценить влияние растворителей лишь на кулоновское взаимодействие реагирующих центров. При этом предполагается, что ни молекулы реагентов, ни активированный комплекс не меняют свою электронную структуру при изменении природы растворителей. Как уже отмечалось, подобное допущение несостоятельно. Неспецифические (диполь-дипольные, диполь-индукционные, дисперсионные) и специфические (комплексобразование за счет орбитальных межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий, водородная связь) взаимодействия растворенных молекул и активированного комплекса с молекулами растворителя могут служить причиной изменения электронной структуры реагентов и переходного состояния. Это явление само будет способствовать изменению активности реакционной системы при переходе от одного растворителя к другому. Электростатические модели влияния растворителей не учитывают этой возможности.

Наконец, при изменении природы растворителей становится возможным изменение положения переходного состояния на координате реакции. Последнее обстоятельство связано с изменением соотношения факторов, определяющих реакционную способность системы. Изменение их вклада в высоту свободноэнергетического барьера при переходе от одного растворителя к другому является другой причиной изменения активности при перемене среды.

Таким образом, электростатические модели влияния растворителей, не учитывающие рассмотренные явления, принципиально не могут корректно описать влияние растворителей на скорости химических реакций. Зависимости, которые следуют из этих моделей, часто имеют лишь полуколичественный характер и они позволяют выявить лишь

тенденцию к изменению активности системы при изменении свойств среды (как это показано, например, на рис. 113).

Выход из создавшегося положения в области рассмотрения влияния растворителей на реакционную способность двоякий: с одной стороны, можно давать полную характеристику всем взаимодействиям молекул реагентов, переходного состояния с молекулами растворителей и отсюда оценивать все факторы среды, влияющие на активность; с другой стороны, для описания влияния растворителей на какую-нибудь исследуемую реакцию можно использовать данные по их влиянию на процесс с точно установленным механизмом. Первый подход предполагает глубокое вскрытие причин влияния растворителей на скорость химических превращений. Исследования в этой области ведутся, однако этот путь очень трудоемкий. Второй подход носит полуэмпирический характер, он не претендует на полное понимание причин влияния свойств среды на активность реакционной системы, однако в прикладном отношении он уже позволяет достаточно корректно ее описывать и прогнозировать влияние растворителей.

5.5. Описание влияния среды в химических реакциях с помощью полуэмпирических корреляционных уравнений

Логика использования полуэмпирических корреляционных уравнений для описания влияния растворителей на скорости химических реакций основана на том, что производится сопоставление влияния растворителей в рассматриваемом превращении и в какой-либо модельной реакции. В качестве модельных процессов выбирают такие, механизмы которых точно известны. Растворители в модельной реакции оказывают на ее

протекание совокупное влияние. Этот подход не связан с выделением конкретных сольватационных эффектов, влияющих на процессы в модельных реакциях. Далее предполагается, что если характер электронных изменений в исследуемой и модельной реакциях сходен, то и влияние растворителей в этих превращениях должно быть одинаково.

Рассматриваемый подход заведомо предполагает, что на этом пути невозможно создать какую-либо единую, универсальную шкалу влияния растворителей на скорости реакций. Химические реакции протекают по разным механизмам, в структурах соединений могут быть функциональные группы, различающиеся по способности взаимодействия с молекулами растворителей. Отсюда вытекает необходимость в достаточно большом наборе модельных (стандартных) превращений.

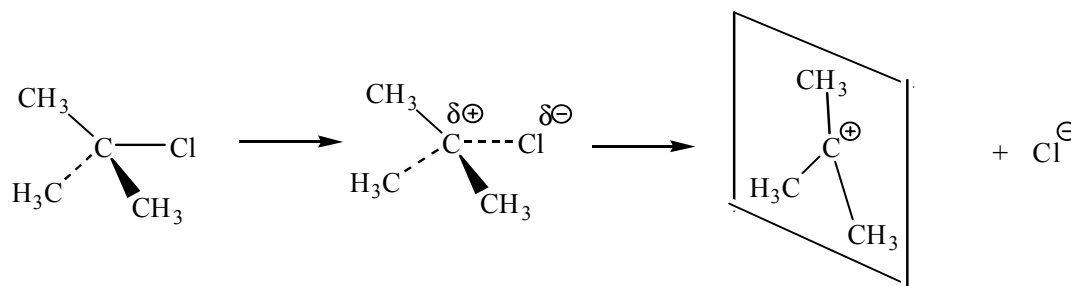
При наличии достаточно широкой базы данных о влиянии растворителей на модельные превращения появляется возможность обратного умозаключения: мы можем не знать механизм исследуемого превращения, однако, сопоставив влияние растворителей в исследуемом и модельном превращениях, можем получить аргументы в пользу одного механизма.

Первой работой по созданию полуэмпирической шкалы растворителя было исследование Уинстейна и Грюнвальда по сольволизу *трет*-бутилхлорида.

5.5.1. Уравнение Уинстейна-Грюнвальда

В качестве количественной меры полярности растворителей Уинстейн и Грюнвальд в 1948г. предложили рассматривать константы скорости реакций сольволиза *трет*-бутилхлорида в различных средах.

Сольволиз *трет*-бутилхлорида протекает по механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1). В стадии, определяющей скорость реакции, в этом превращении осуществляется гетеролиз связи C-Cl. В переходном состоянии лимитирующей стадии происходит удлинение связи углерод-хлор, и на указанных атомах формируются повышенные частичные заряды:



Можно было бы предполагать, что сольволиз *трет*-бутилхлорида может быть описан с помощью уравнения Кирквуда, поскольку переходное состояние скоростьопределяющей стадии в этом превращении явно более полярное, чем у исходного состояния. Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, в данном превращении нет какой-либо зависимости между логарифмами констант скоростей сольволиза и функцией Кирквуда.

Уинстейн и Грюнвальд ввели понятие «ионизирующей силы» растворителя – Y . Этот параметр определяют как разницу в логарифмах констант скоростей реакций сольволиза *трет*-бутилхлорида в исследуемом растворителе и стандартном растворителе при 25 °C:

$$Y = \lg k - \lg k_0 = \lg \frac{k}{k_0}, \quad (5.43)$$

где k_0 – константа скорости сольволиза в стандартном растворителе.

В качестве стандартного растворителя был выбран 80%-ный (по объему) этанол. В табл.38 приведены величины ионизирующей силы для ряда растворителей. Положительные

значения параметра Y растворителей означают, что в этих средах сольволиз *трет*-бутилхлорида протекает с большей скоростью, чем в стандартном растворителе. Отрицательные же величины ионизирующей силы свидетельствуют о протекании реакции сольволиза в данном растворителе с меньшей скоростью по сравнению со стандартным. Из табл.38 видно, что на гетеролиз связи C-Cl в *трет*-бутилхлориде растворители оказывают существенное влияние: константы скорости реакций в кругу приведенных растворителей изменяются в 10^7 раз.

Таблица 38

Ионизирующая сила Y некоторых растворителей

Растворитель	Y	Растворитель	Y
Вода	3,493	1,4-Диоксан-вода (80:20 по объему)	-0,833
Муравьиная кислота	2,054	Метанол	-1,090
2,2,2-Трифторэтанол	1,045	Уксусная кислота	-1,675
Формаид	0,604	Этанол	-2,033
Метанол - вода (80:20 по объему)	0,381	Пропанол-2	-2,730
Этанол - вода (80:20 по объему)	0,000	Трет-бутанол	-3,260
Ацетон - вода (80:20 по объему)	-0,673	Диметилформаид	-3,500

Для описания влияния растворителей в химических реакциях, в которых происходит гетеролиз связей либо обратный процесс, используют уравнение

$$\lg k = \lg k_0 + mY, \quad (5.44)$$

где k – константа скорости исследуемой реакции в среде, которая характеризуется ионизирующей силой Y ; k_0 – константа скорости исследуемой реакции в стандартном растворителе (80% этаноле); m – константа, характеризующая чувствительность реакции к изменению ионизирующей силы растворителя.

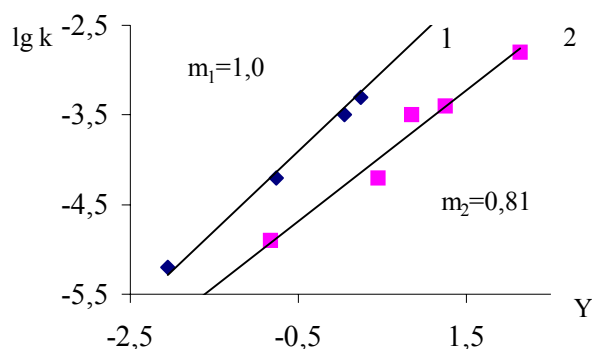
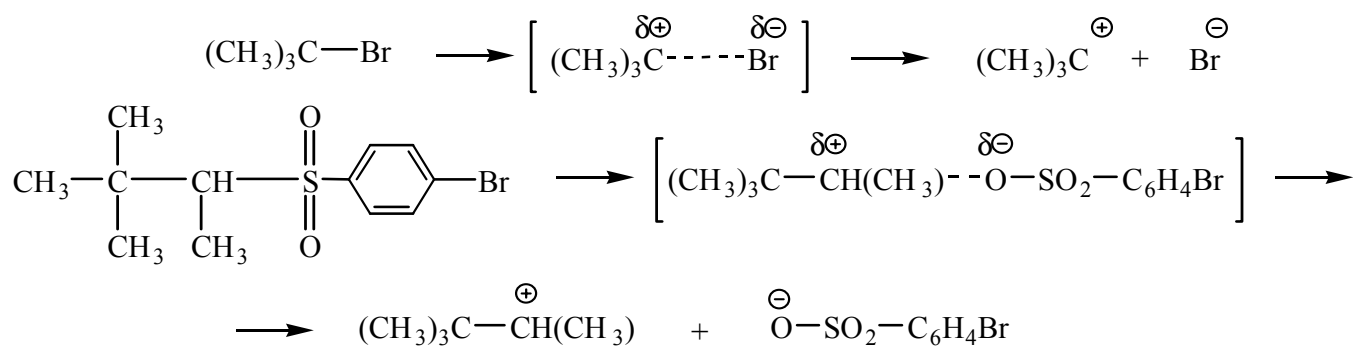


Рис.114. Зависимость логарифмов констант скоростей ($\lg k$) сольволиза *трет*-бутилбромида (прямая 1, вода - этанол 25⁰C) и 1,2,2-триметилпропилового эфира *n*-бромбензолсульфо-кислоты (прямая 2, вода - метанол, вода - этанол, уксусная кислота – уксусный ангидрид, 70⁰C) от ионизирующей силы растворителей Y

Константа m является положительной величиной, если в исследуемой реакции, так же как и в сольволизе *трет*-бутилхлорида, происходит возрастание полярности. Если же в ходе реакции из заряженных частиц образуется неполярное соединение (процесс, обратный гетеролизу), то величина m становится отрицательной. Уравнение (5.44) представляет собой вариант принципа линейности свободных энергий.

Примерами использования параметра растворителей Y для описания влияния среды на реакционную способность могут служить данные по реакциям сольволиза *трет*-бутилбромида и 1,2,2-триметилпропилового эфира *n*-бромбензолсульфо-кислоты (рис.114). Эти реакции протекают по S_N1 -механизму, и переходные состояния этих превращений характеризуются разделением зарядов:



Для реакций сольволиза *трет*-бутилбромида чувствительность к ионизирующей силе растворителей (коэффициент m в уравнении (5.44) такая же, как и в стандартной серии. Чувствительность реакций сольволиза 1,2,2-триметилпропилового эфира *n*-бромбензолсульфокислоты меньшая. Это согласуется с тем, что заряды на реакционных центрах в последнем случае в большей степени делокализованы на заместителях.

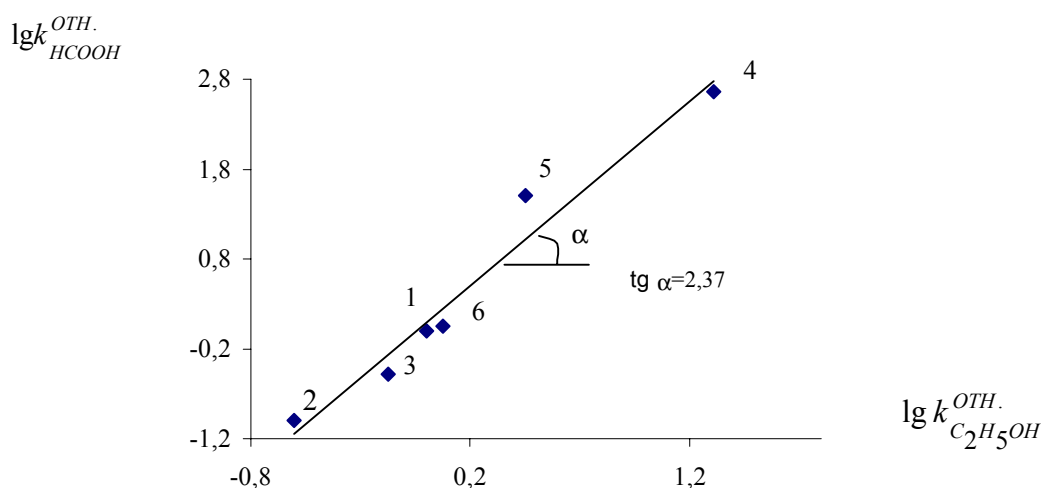


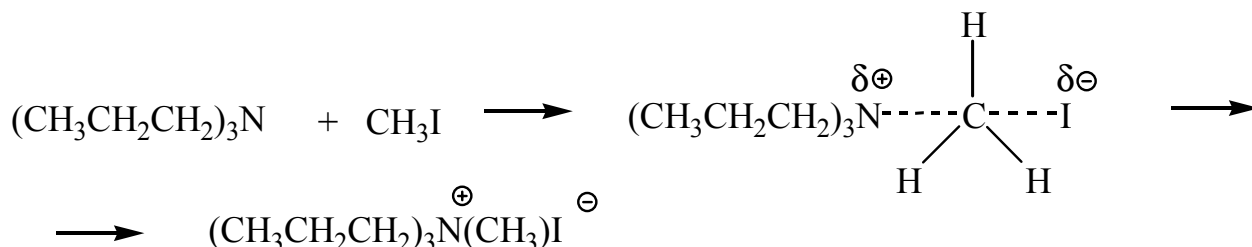
Рис.115. Зависимость между логарифмами относительных констант скоростей сольволиза алкиловых эфиров *n*-бромбензолсульфокислоты $\text{RCH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -*n* при 70°C в муравьиной кислоте ($k_{\text{HCOOH}}^{\text{OTH.}}$) и этиловом спирте ($k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{OTH.}}$). $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}_2$ (1), CH_3OCH_2 (2), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (3), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3$ (4), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4$ (5), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5$ (6)

На рис.115 приведена зависимость между логарифмами относительных констант скоростей сольволиза ряда алкиловых эфиров *n*-бромбензолсульфокислоты в этиловом спирте и муравьиной кислоте. Эти взаимодействия тоже протекают по S_N1 -механизму.

Рис.115 иллюстрирует интересную особенность: реакции в муравьиной кислоте более чувствительны к структурным изменениям в молекулах эфиров, чем взаимодействия в этиловом спирте (тангенс угла наклона на рис.115 равен 2,37). Муравьиная кислота в соответствии с данными табл.38 является растворителем с большей ионизирующей силой, чем этиловый спирт. Приведенные на рис.115 результаты указывают на то, что реакции в муравьиной кислоте протекают через более полярное переходное состояние, которое характеризуется большей степенью разрыва связи С-О по сравнению с превращениями в этиловом спирте. Отметим, что данные рис.115 наглядно демонстрируют передачу эффекта метоксигруппы на реакционный центр не только путем последовательной поляризации связей, но и через пространство.

Введенным Уинстейном и Грюнвальдом параметром ионизирующей силы могли быть охарактеризованы только такие растворители, которые способны химически реагировать с *трет*-бутилхлоридом. Это обстоятельство ограничивало круг рассматриваемых растворителей. На такие соединения, как предельные, ароматические углеводороды, простые и сложные эфиры, галоидные алкилы и т.д., шкала растворителей Уинстейна и Грюнвальда не распространялась. Пытаясь преодолеть этот недостаток, Другар и Декроок в 1969 г. предложили использовать в качестве эмпирического параметра полярности растворителей логарифмы констант скоростей второго порядка между три-*n*-пропиламином и йодистым метилом при 20⁰С. Указанная реакция

Меншуткина протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), и для нее характерно полярное переходное состояние, характеризующееся существенным разделением зарядов:



Полученный параметр обозначают символом I (табл.39). Практическое использование этого параметра точно такое же, как ионизирующей силы растворителей Y .

Таблица 39

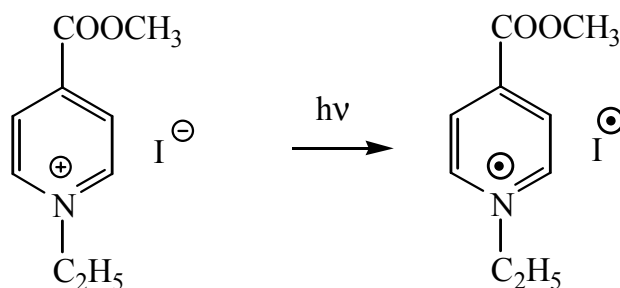
Значения I -параметра Другара и Декрока для ряда растворителей

Растворитель	I	Растворитель	I
н-Гексан	-5,00	Тетрагидрофуран	-1,54
Циклогексан	-4,15	Диэтиловый эфир	-2,92
1,2-Дихлорэтан	-0,42	Этилацетат	-1,66
Дихлорметан	-0,533	Ацетон	-0,824
Хлороформ	-0,886	Метанол	-1,89
Тетрахлорметан	-2,85	Этанол	-2,02
Бензол	-1,74	Ацетонитрил	-0,328
Хлорбензол	-1,15	Диметилформамид	-0,222
1,4-Диоксан	-1,43	Нитрометан	0,041

5.5.2. Спектроскопические шкалы полярности растворителей

В приведенных шкалах полярности растворителей для их вывода использовались кинетические данные. Кроме них широкое распространение получили другие эмпирические шкалы, основанные на анализе спектров поглощения ряда модельных соединений в ультрафиолетовой и видимой областях.

Спектры поглощения химических соединений в ультрафиолетовой и видимой области обусловлены переходами электронов с занятых МО на вакантные. Поэтому эти спектры называют электронными спектрами поглощения. Изучая 1-этил-4-карбометоксипиридиний иодид, Э.М.Косовер обнаружил, что для указанного соединения характерна существенная сольватохромия (сольватохромия – изменение положения и интенсивности полос поглощения в электронных спектрах под влиянием растворителей). Длинноволновый максимум поглощения в электронном спектре поглощения рассматриваемого пиридиний иодида обусловлен переносом электрона в тесной ионной паре от аниона йода к катиону пиридиния:



Этот переход приводит к образованию радикальной пары. Основное состояние пиридиний иодида (дипольный момент 13,9 D) является более полярным, чем возбужденное (дипольный момент 8,6 D). Указанные различия состояний приводят к тому, что с возрастанием полярности растворителей сольватация основного состояния будет возрастать сильнее, чем возбужденного (рис.116).

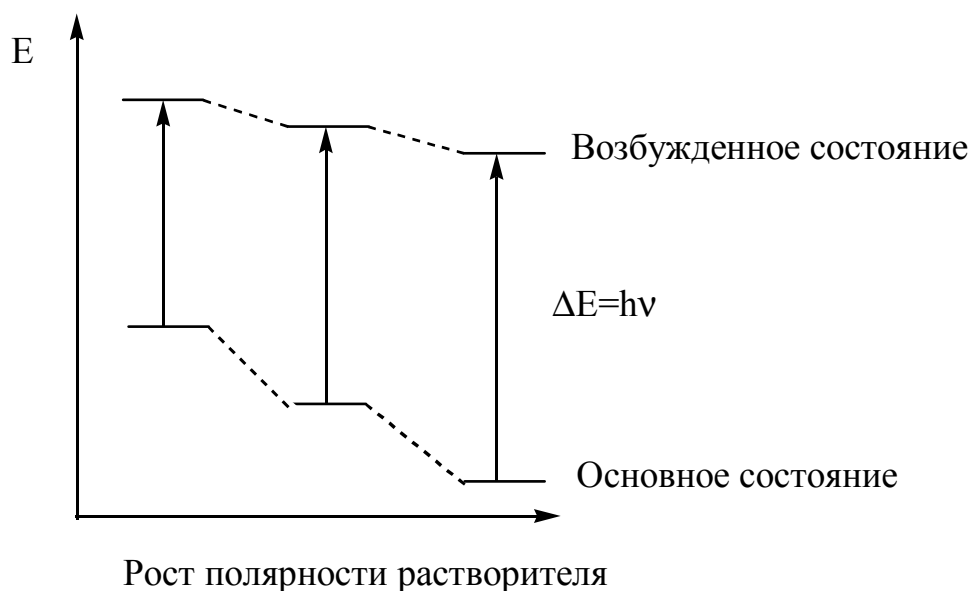


Рис. 116. Схема влияния полярности растворителей на энергию электронных переходов в 1-этил-4-карбометоксипиридиний иодиде

Энергия электрон – электронного перехода составляет:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (5.45)$$

где h – постоянная Планка; ν - частота кванта; c – скорость света; λ – длина волны максимума поглощения.

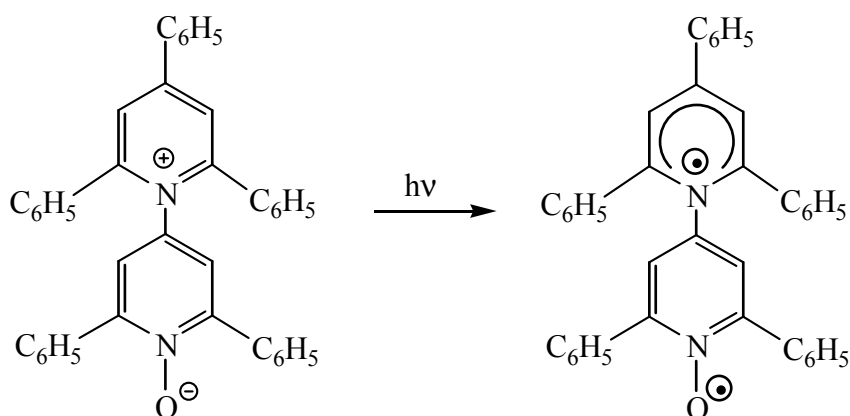
Из уравнения (5.45) следует, что

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}. \quad (5.46)$$

С учетом соотношения (5.46) и схемы, изображенной на рис.116, можно прийти к выводу, что в 1-этил-4-карбометоксипиридиний йодиде с увеличением полярности растворителей длинноволновый максимум поглощения должен смещаться в область коротких волн (гипсохромный сдвиг). Указанное явление, действительно, наблюдается экспериментально. На основании этого явления Косовером в 1958г. была предложена новая экспериментальная шкала полярности растворителей. Она получила название Z -шкалы. Параметр Z , введенный Косовером, равен энергии длинноволнового

максимума поглощения в 1-этил-4-карбометоксипиридиний иодиде, выраженной в ккал/моль. Чем полярнее растворитель, тем большую величину имеет для него параметр Z .

В дальнейшем К.Диморт и К.Райхардт в 1963г. предложили E_T -шкалу растворителей. В основе этой шкалы лежит сольватохромия N -феноксипиридинийбетаинового красителя сложного строения, в котором под действием кванта света происходит внутримолекулярный перенос электрона:



E_T -Параметр данного растворителя равен энергии длинноволнового максимума поглощения N -феноксипиридиний-бетаинового соединения, выраженной в ккал/моль.

Принципиально E_T и Z -параметры (табл.40) ничем не отличаются друг от друга: между этими величинами существует достаточно хорошая линейная зависимость. Однако в экспериментальном отношении определение E_T -параметра осуществляется легче, чем определение Z -параметра. Последнее обстоятельство привело к тому, E_T -параметром в настоящее время охарактеризовано наибольшее количество растворителей.

Отметим, что между E_T -параметрами растворителей и функцией Кирквуда отсутствует линейная зависимость. Отсутствует корреляция этого параметра также с ионизирующей силой растворителей Y и I -параметром, когда сопоставляют широкий круг растворителей.

Таблица 40

Эмпирические Z - и E_T -параметры для ряда растворителей

Растворитель	Z	E_T	Растворитель	Z	E_T
<i>n</i> -Гексан	-	31,0	Тетрагидрофуран	58,8	37,4
Циклогексан	60,1	30,9	Этилацетат	59,4	38,1
Бензол	54	34,3	Диметилфталат	-	40,7
Толуол	-	33,9	Вода	94,6	63,1
<i>пара</i> -Ксилол	-	33,1	Метанол	83,6	55,4
Дихлорметан	64,7	40,7	Этанол	79,6	51,9
Хлороформ	63,2	39,1	Этиленгликоль	85,1	56,3
Тетрахлорметан	-	32,4	Ацетон	65,5	42,2
1,2-Дихлорэтан	63,4	41,3	Метиэтилкетон	-	41,3
Хлорбензол	58,0	36,8	Муравьиная кислота	-	54,3
Бромбензол	59,2	36,6	Уксусная кислота	79,2	51,7
Йодбензол	-	36,2	N,N-Диметилформамид	68,4	43,8
Фторбензол	60,2	37,0	N,N-Диметилацетамид	66,9	43,7
1,2-Дихлорбензол	-	38,0	Ацетонитрил	71,3	45,6
Диэтиловый эфир	-	34,5	Бензонитрил	65,0	41,5
Метил- <i>трет</i> - бутиловый эфир	-	35,5	Нитрометан	71,2	46,3
1,2-Диметоксиэтан	59,1	38,2	Нитробензол	-	41,2
1,4-Диоксан	-	36,0	Диметилсульфоксид	71,1	45,1

5.5.3. Оценка донорно-акцепторных взаимодействий молекул растворителя и растворенного вещества

Рассмотренные нами эмпирические параметры растворителей были введены для того, чтобы учесть полярные взаимодействия между молекулами растворителей и растворенных веществ. Однако далеко не одни лишь полярные эффекты важны при рассмотрении систем «растворитель – субстрат». В определение реакционной способности при проведении превращений в растворах важную роль могут играть донорно-акцепторные межорбитальные взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества.

Исходной посылкой для такого рассмотрения является то, что при проведении реакций в растворах в химические превращения вступают сольватированные молекулы реагентов. Активированные комплексы также находятся в сольватированном состоянии. Если молекула растворителя относительно молекул растворенного вещества преимущественно проявляет электроноакцепторный характер (т.е. в системе «растворенное вещество – растворитель» преобладает взаимодействие между ВЗМО частиц растворенного вещества и НСМО молекул растворителя), то образующаяся сольватированная частица реагента будет обладать пониженными электронодонорными свойствами (рис.117а). Если в химическом превращении будут важны электронодонорные свойства реагирующей частицы, то чем больше электроноакцепторные свойства молекул растворителя, тем ниже должна быть реакционная способность.

Если же молекулы растворителя относительно молекул растворенного вещества проявляют электронодонорный характер (рис.117б), то образующаяся сольватированная частица реагента будет обладать пониженными электроноакцепторными свойствами.

Если же в химическом взаимодействии акцепторные свойства реагентов будут определять активность, то следует ожидать понижения реакционной способности с увеличением электронодонорных свойств молекул растворителя.

Данные соображения приводят к заключению, что потенциалы ионизации и сродство к электрону могут быть важными параметрами растворителей, позволяющими оценить их влияние на химические превращения. Р.Догерти в 1975г. предложил использовать указанные параметры для оценки влияния растворителей на скорости химических реакций.

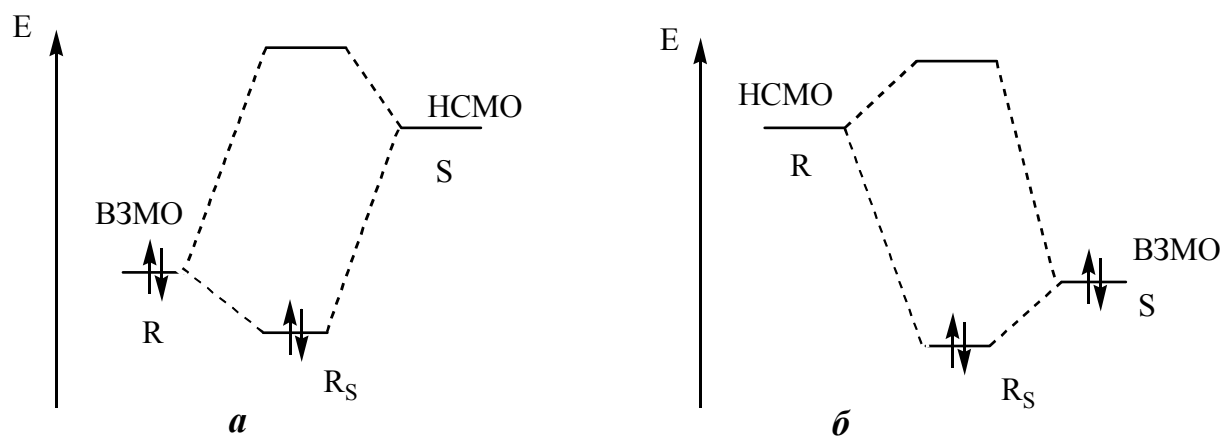
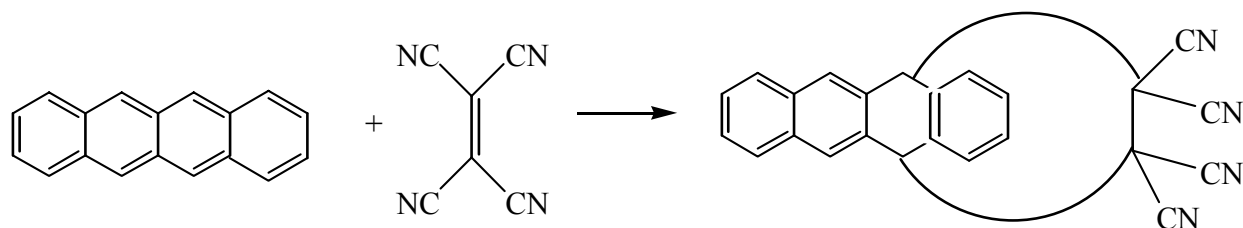


Рис.117. Взаимодействие между ВЗМО реагента (R) и НСМО молекулы растворителя (S) с образованием сольватированной частицы R_S (*а*) и взаимодействие НСМО реагента и ВЗМО молекулы растворителя, приводящее к сольватированной частице R_S (*б*)

Иллюстрацией по влиянию донорно-акцепторных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем на реакционную способность служат кинетические данные по реакциям диенового синтеза тетрацена с тетрацианоэтиленом:



Как уже отмечалось, реакции диенового синтеза протекают по согласованному механизму: в переходном состоянии разрыв старых и образование новых химических связей происходит одновременно. Рассматриваемая реакция относится к диеновым конденсациям типа «диен – донор, диенофил – акцептор».

Тетрацен обладает потенциалом ионизации и сродством к электрону, равными 7,01 и 0,88 эВ. Потенциал ионизации тетрацианэтилена составляет 11,67 эВ, а сродство к электрону – 2,88 эВ. Высокое сродство к электрону тетрацианэтилена создает посылки к его эффективному взаимодействию с растворителями электронодонорного характера (табл.41).

Таблица 41

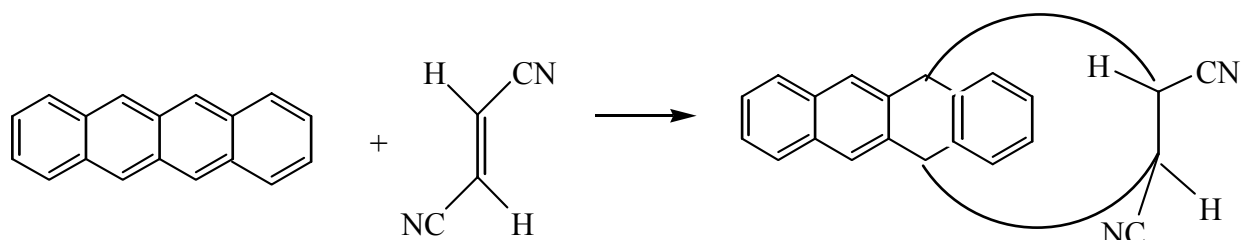
Кинетические параметры реакций тетрацена с тетрацианоэтиленом в ароматических растворителях

Растворитель	k (40 ⁰ C), л/(моль·с)	lgA	E_A ккал/моль
Хлорбензол	1317	8,7	7,9
Бензол	436	9,1	9,3
Толуол	44,9	9,3	11,0
1,2-Диметилбензол	7,54	9,5	12,4
1,3,5-Триметилбензол	4,63	9,8	15,3

У приведенных в табл.41 растворителей электронодонорные свойства возрастают при переходе от хлорбензола к 1,3,5-триметилбензолу (мезитилену). Чем выше электронодонорные свойства молекул растворителя, тем ниже акцепторные свойства сольватированного тетрацианоэтилена, тем ниже его реакционная способность.

Интересно отметить, что если электроноакцепторные свойства диенофила понижены, то и чувствительность активности к изменению природы растворителя становится малой. Наглядно это

видно на примере реакций тетрацена с *транс*-1,2-дицианоэтиленом (табл.42):



Потенциал ионизации *транс*-1,2-дицианоэтилена равен 11,16 эВ, а сродство к электрону – (0,78) эВ.

Таблица 42

Кинетические параметры реакций тетрацена с *транс*-1,2-дицианоэтиленом в ароматических растворителях

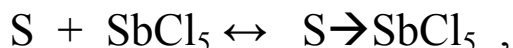
Растворитель	$k_2 \cdot 10^4$ (70 ⁰ C), л/(моль·с)	lgA	E_A , ккал/моль
Хлорбензол	4,75	5,2	12,9
Толуол	4,33	5,4	13,6
1,3,5-Триметилбензол	3,68	6,1	15,0

Как видно из данных табл.42, в реакциях менее акцепторного, чем тетрацианоэтилен, диенофила – *транс*-1,2-дицианоэтилена – с тетраценом влияние природы ароматического растворителя на активность существенно уменьшается.

Гутманн предложил рассматривать взаимодействие молекул растворенных веществ с растворителем как взаимодействие электрофилов и нуклеофилов, а для характеристики нуклеофильных и электрофильных свойств растворителей - использовать донорные (*DN*) и акцепторные (*AN*) числа. Этот подход очень близок к рассмотренному подходу.

В качестве количественной меры нуклеофильных свойств растворителей Гутманн в 1966г. предложил использовать энтальпии реакций комплексообразования молекул растворителей (*S*) с

пентахлоридом сурьмы в растворе 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре:



Донорные числа растворителей DN представляют собой энтальпии указанных реакций комплексообразования, взятые с обратным знаком и выраженные в ккал/моль:

$$DN = -\Delta H_{S \cdot SbCl_5} \text{ ккал/моль.}$$

Атом сурьмы в пентахлориде имеет вакантные $5d$ -орбитали. Наличие электроноакцепторных атомов хлора в этом соединении приводит к тому, что их энергетический уровень сильно понижается. Поэтому пентахлорид сурьмы легко взаимодействует с различного типа занятыми орбиталями с образованием комплексов. Характер этих донорно-акцепторных взаимодействий показан на рис.118.

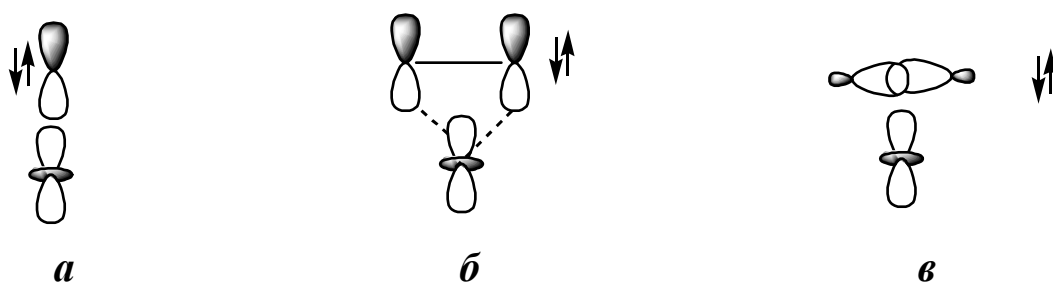
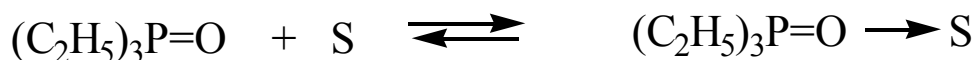


Рис.118. Взаимодействие вакантной d_{z^2} -орбитали $SbCl_5$ с различными занятыми орбиталями: ***a*** - с орбиталью неподеленной пары электронов гетероатома; ***б*** - с орбиталью π -связи; ***в*** - с простой σ -связью

Для характеристики электрофильных свойств растворителя Гутманн предложил рассматривать реакции комплексообразования триэтилфосфинооксида с молекулами растворителей (S):



Орбиталь, занятая неподеленной парой электронов, на атоме кислорода триэтилфосфиноксида является донором электронов, а НСМО молекул растворителей – акцептором. Акцепторные свойства молекул растворителей оценивают по изменению химических сдвигов ^{31}P в спектрах ядерного магнитного резонанса. Чем более акцепторным является растворитель, тем больше переносится электронной плотности с атома кислорода триэтилфосфиноксида, тем меньше электронное окружение вокруг атома фосфора. Чем меньше это окружение, тем сильнее сдвигается сигнал ^{31}P в сторону слабых полей.

Акцепторные числа н-гексана и SbCl_5 в 1,2-дихлорэтано условно приняты соответственно за 0 и 100. Акцепторные числа (AN) растворителей вычисляют в соответствии с формулой:

$$AN = \frac{\delta(S) - \delta(n - \text{C}_6\text{H}_{14})}{\delta(\text{Et}_3\text{PO} \rightarrow \text{SbCl}_5) - \delta(n - \text{C}_6\text{H}_{14})} \cdot 100,$$

где δ – химические сдвиги ^{31}P в спектре ядерного магнитного резонанса; символы в скобках означают отнесение их к среде растворителя (S), н-гексана ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), комплексу $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} \rightarrow \text{SbCl}_5$ в 1,2-дихлорэтано.

Акцепторные числа в отличие от донорных являются безразмерными (табл.43).

Примером использования акцепторных чисел для описания влияния растворителей может служить реакция нуклеофильно ароматического замещения атома фтора в п-нитрофторбензоле азид-анионом:



Таблица 43

Донорные DN и акцепторные AN числа растворителей

Растворитель	DN	AN	Растворитель	DN	AN
н-Гексан	0,0	0,0	Этанол	-	37,1
Тетрахлорметан	0,0	8,6	Изопропанол	-	33,5
1,2-Дихлорэтан	0,0	16,7	Глим	-	10,2
Бензол	0,1	8,2	Диглим	-	9,9
Хлористый метилен	1,0	20,4	Диоксан	14,8	10,8
Хлороформ	4,0	23,1	Диэтиловый эфир	19,2	3,9
Нитрометан	2,7	20,5	Тетрагидрофуран	20,0	8,0
Нитробензол	4,4	14,8	Формаид	-	39,8
Бензонитрил	11,9	15,5	Триметилфосфат	23,0	16,3
Ацетонитрил	14,1	18,9	Трибутилфосфат	23,7	9,9
Сульфолан	14,8	19,2	N-Метилформаид	-	32,1
Пропиленкарбонат	15,1	18,3	N,N-Диметилформаид	26,6	16,0
Пропионитрил	16,1	-	N-Метил-2-пирролидон	27,3	13,3
Этиленкарбонат	16,4	-	N,N-Диметилацетамид	27,8	13,6
Метилацетат	16,5	10,7	Диметилсульфоксид	29,8	19,3
Вода	18,0	54,8	Уксусная кислота	20,0	52,9
Метанол	19,0	41,3	Муравьиная кислота	10,0	83,6

Эта реакция протекает через промежуточный анионный σ -комплекс. Его образование обусловлено взаимодействием ВЗМО азид-иона и НСМО п-нитрофторбензола. Чем сильнее выражены акцепторные свойства растворителей, тем ниже должен быть энергетический уровень ВЗМО сольватированного азид-иона. Отсюда следует, что активность рассматриваемой системы должна понижаться с увеличением акцепторных чисел растворителей. Это явление действительно наблюдается экспериментально (рис.119).

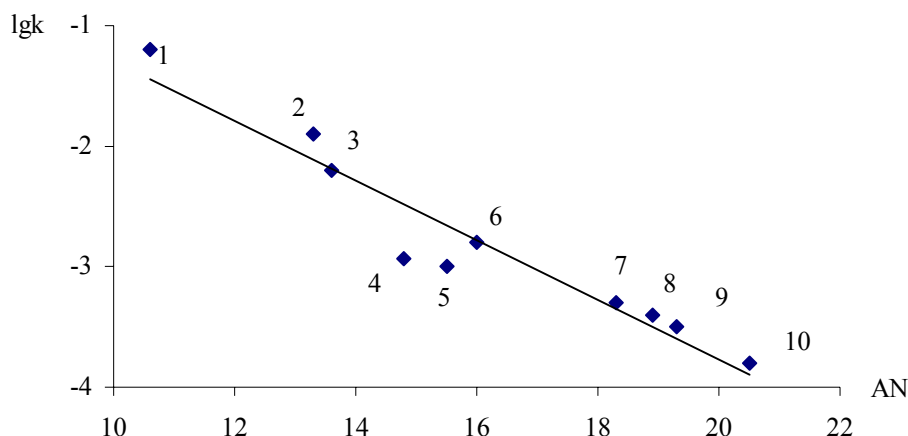


Рис.119. Зависимость реакционной способности ($\lg k$) в реакции нуклеофильного ароматического замещения п-нитрофторбензола с азид-ионом от акцепторных чисел растворителей (AN). Растворители: 1 – гексаметилфосфорфтораид, 2 – N-метилпирролидон, 3 – диметил-ацетамид, 4 – нитробензол, 5 – бензонитрил, 6 – диметил-формаид, 7 – пропиленкарбонат, 8 – ацетонитрил, 9 – диметилсульфоксид, 10 – нитрометан

5.6. Многопараметровые уравнения в описании эффектов растворителей

В настоящее время известно более 30 эмпирических шкал растворителей. Их число, пожалуй, превосходит количество промышленно используемых растворителей. Характеризуя ситуацию, создавшуюся в области описания влияния среды на скорости и равновесие химических реакций, Р.Шмид и В.Н.Сапуннов отметили: «...Влияние заместителей можно рассматривать как модель влияния растворителей. Среди эффектов заместителей также имеются особо сложные случаи, которые трудно поддаются исследованию... Однако это ничто по сравнению со сложностями, встречающимися при рассмотрении эффектов растворителя».

Возникновение множественности эмпирических шкал растворителей объясняется тем, что долгое время существовала уверенность в том, что можно найти экспериментально один или два параметра растворителей, которые позволили бы описать их влияние на скорости и равновесия химических реакций в подавляющем количестве случаев. Однако, как оказалось, эмпирические параметры растворителей широкой универсальностью не обладают. Давая в одних случаях хорошее описание реакционной способности, они в других случаях приводят к совершенно неудовлетворительным результатам.

Каждый из эмпирических параметров растворителей отражает преимущественно влияние одного или двух факторов на активность (например, полярности и способности к возможности образования водородной связи). В реально изучаемом химическом превращении может оказаться, что число свойств растворителей, важных для описания их влияния, больше, а соотношение свойств растворителей, влияющих на стандартную реакцию и изучаемую, существенно различается. Все это привело к появлению многопараметровых уравнений для описания влияния растворителей на реакционную способность.

Коппель и Пальм предложили четырехпараметровое уравнение для описания влияния растворителей на активность:

$$\lg k = \lg k_0 + yY + pP + eE + bB, \quad (5.47)$$

где k_0 – константа скорости реакции в газовой фазе; Y – функция Кирквуда $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$, учитывающая влияние полярности растворителя (не путать с параметром Уинштейна-Грюнвальда); $P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, где n – показатель преломления растворителя, параметр, характеризующий поляризуемость среды; E и B – эмпирические параметры

электрофильности и нуклеофильности растворителя; y , p , e , b – экспериментально определяемые коэффициенты, характеризующие чувствительность исследуемой реакции к перечисленным параметрам растворителей.

В уравнении Коппеля и Пальма (5.47) в качестве параметров электрофильности и нуклеофильности возможно использование акцепторных и донорных чисел растворителя Гутмана, хотя авторы определяли эти параметры несколько иначе. (Уравнение (5.47) было предложено в 1971г., к этому времени уже существовали данные по донорным числам, акцепторные же числа начали вводить в теорию растворителей только в 1975г.)

Выполнимость уравнения Коппеля-Пальма (5.47) была проверена на широком круге реакций. Как правило, это уравнение позволяет достичь удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. При его использовании требуется соблюдение одного условия – круг растворителей должен быть достаточно широким. При использовании уравнения для описания экспериментальных данных с n параметрами предполагается, что им идеально будут описываться $n+1$ значения опытных величин.

Практически одновременно с Коппелем и Пальмом Катрицкий с сотрудниками предложили трехпараметровые уравнения:

$$\lg k = \lg k_0 + a \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1} + b \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + c \cdot E_T, \quad (5.48)$$

Уравнение (5.48) содержит члены, учитывающие полярность и поляризуемость растворителей. Параметр E_T в это уравнение введен для учета возможности образования водородных связей между растворенным веществом и растворителем.

Многопараметровых уравнений для описания влияния растворителей в настоящее время предложено много. Среди них,

как оказалось, хорошие результаты дает простое двухпараметровое эмпирическое уравнение Свена. Свен ввел понятия «ацидности» (acity) и «базитности» (basity) растворителей и предложил описывать влияние растворителей на скорости реакций этими двумя параметрами:

$$\lg k = \lg k_0 + a \cdot A + b \cdot B, \quad (5.49)$$

где k_0 – константа скорости реакции для *n*-гептана; A и B – величины соответственно ацидности и базитности растворителей; a и b – коэффициенты, определяющие чувствительность реакции к этим параметрам.

Уравнение (5.49) предполагает, что изменение реакционной способности под влиянием растворителей обусловлено переменой их кислотно-основных свойств.

При выводе шкал ацидности и базитности растворителей математической статистической обработке было подвергнуто 1080 наборов данных для 61 растворителя. Использовано 77 процессов, интенсивность которых зависит от природы растворителей (константы скоростей и равновесия химических реакций, отношения выходов продуктов реакций, спектры поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, данные ядерного магнитного резонанса и т.д.). При выводе этих шкал условно было принято:

- для *n*-гептана $A=B=0,00$;
- для воды $A=B=1,00$;
- для гексаметилфосфотриамида $A=0,00$;
- для трифторуксусной кислоты $B=0,00$.

Полученные с учетом этих условий величины ацидности и базитности приведены в табл.44.

Параметры ацитности A и базитности B
различных растворителей

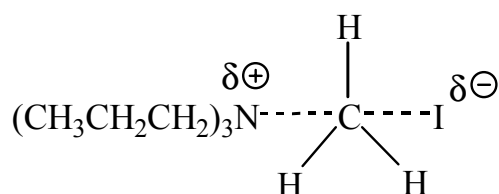
Растворитель	A	B	Растворитель	A	B
<i>n</i> -Гексан	0,00	0,00	Уксусная кислота	0,93	0,13
Циклогексан	0,02	0,06	Пропанол-1	0,63	0,44
Триэтиламин	0,08	0,19	Этанол	0,66	0,45
Тетрахлорметан	0,09	0,34	1,2-Дихлорэтан	0,30	0,82
Диэтиловый эфир	0,12	0,34	Гексаметилфосфотри-амид	0,00	1,07
Сероуглерод	0,10	0,38	Дихлорметан	0,33	0,80
Толуол	0,13	0,54	Хлороформ	0,42	0,73
Бензол	0,15	0,59	Пиридин	0,24	0,96
Этилацетат	0,21	0,59	Ацетонитрил	0,37	0,86
Тетрагидрофуран	0,17	0,67	N,N-Диметилформамид	0,30	0,93
Хлорбензол	0,20	0,65	Метанол	0,75	0,50
1,4-Диоксан	0,19	0,67	Нитрометан	0,39	0,92
<i>трет</i> -Бутанол	0,45	0,50	Диметилсульфоксид	0,34	1,08
Анизол	0,21	0,74	Этиленгликоль	0,78	0,84
Метиэтилкетон	0,23	0,74	Формамид	0,66	0,99
Пропанол-2	0,59	0,44	Трифторуксусная кислота	1,72	0,00
Ацетон	0,25	0,81	Вода	1,00	1,00

Параметры уравнения Свена (5.49) являются статистически усредненными. Это обстоятельство, по всей видимости, приводит к тому, что уравнение хорошо описывает влияние растворителей в широком кругу процессов. В качестве примера на рис.120 приведена зависимость реакционной способности три(*n*-пропил)амин в реакции с йодистым метилом (использованы данные табл.39) от параметров ацитности и базитности растворителей.

Круг использованных растворителей в реакции три(*n*-пропил)амин с йодистым метилом очень широк: он включает и

углеводороды, и диполярные апротонные растворители, и спирты, и соединения, проявляющие С-Н-кислотность. Тем не менее их влияние на реакционную способность описывается единым уравнением.

Как следует из рис.120, на реакционную способность в рассматриваемом случае влияют преимущественно основные свойства растворителей, что указывает на важность сольватации положительно заряженного центра в переходном состоянии этого превращения:



Отметим, что зачастую уравнение (5.49) позволяет достичь не худших результатов по сравнению

с четырехпараметровым уравнением Коппеля-Пальма (5.47).

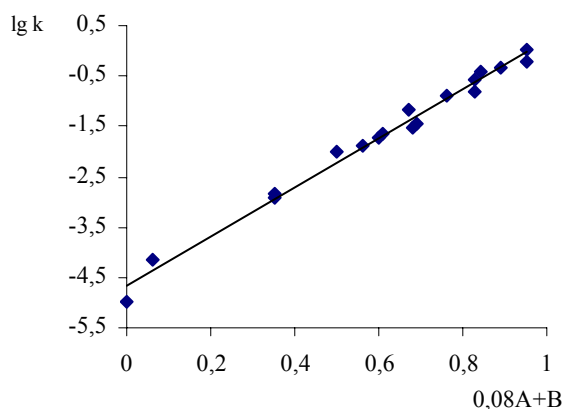
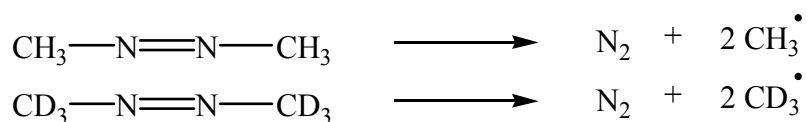


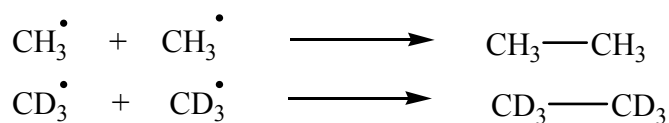
Рис.120. Зависимость реакционной способности ($\lg k$) три(н-пропил)амин в реакции с йодистым метилом в различных растворителях от их параметров ацитности и базитности при 20°C (использованы данные табл.39)

Вопросы для проверки знаний:

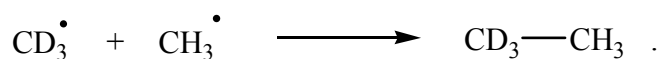
1. При совместном распаде азосоединений в растворе изооктана



среди продуктов реакции обнаруживается этан и пердеийтерозтан

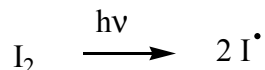


и отсутствует 1,1,1-тридейтерозтан



Чем объясняется наблюдаемое явление?

2. Квантовый выход (отношение количества образовавшихся радикалов к количеству поглощенных квантов) при фотолизе паров йода в газовой фазе равен 2:

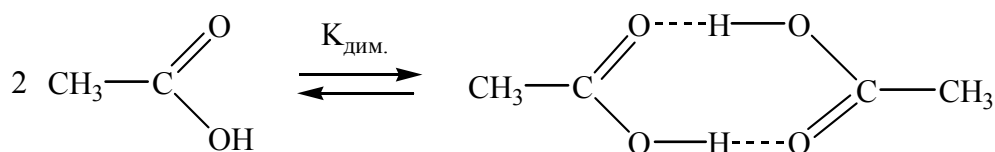


При фотолизе же йода в растворе гексана квантовый выход существенно понижается. Чем вызваны наблюдаемые различия?

3. Изменяются ли электронодонорные свойства гидроксильной группы в феноле при переходе от его растворов в циклогексане к растворам в диметилсульфоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$?

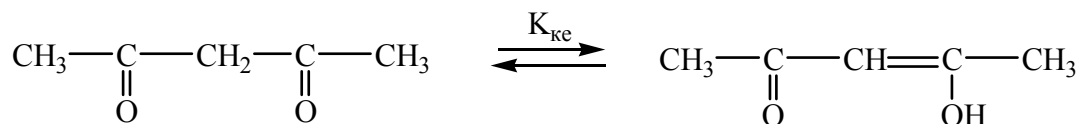
4. Раствор хлористого водорода в гексане не проводит электрического тока, но проводимость появляется в растворе ацетона. Чем обусловлены наблюдаемые различия?

5. Уксусная кислота способна образовывать димеры:



Константа димеризации уксусной кислоты $K_{\text{дим.}}$ при 25°C в гексане равна 1250, а в 1,4-диоксане – 1,2. Чем обусловлено изменение констант димеризации при переходе от гексана к 1,4-диоксану?

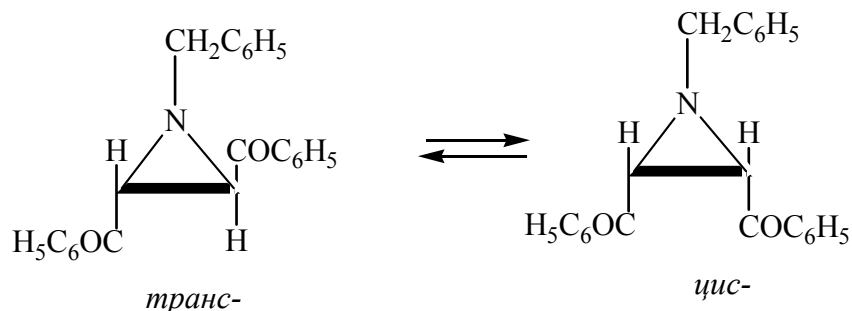
6. Кетоны и енолы различаются дипольными моментами: кетоны являются, как правило, более полярными, чем енолы. Приведем данные по влиянию растворителей на кето-енольное равновесие ацетилацетона:



Растворитель:	$\ln K_{\text{ке}} (33^\circ\text{C})$
Гексан	-0,446
Тетрахлорметан	-0,942
Хлороформ	-2,51
Ацетонитрил	-2,96

Постройте зависимость $\ln K_{ке}$ от функции Кирквуда $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$. Какой вывод можно сделать из тангенса угла наклона полученной прямой?

7. 2,3-Дибензол-1-бензилазиридин в условиях катализа основаниями находится в состоянии равновесия:

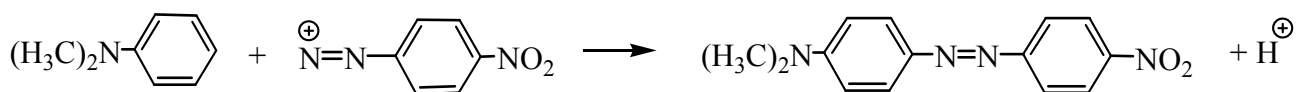


Положение равновесия зависит от растворителя:

Растворитель:	ε	$\frac{[\text{цис}]}{[\text{транс}]}, (33^0\text{C})$
<i>трет</i> -Бутанол	10,9	0,32
Этанол	24,3	0,82
Метанол	32,6	1,63
Диметилсульфоксид	48,9	5,25

Объясните наблюдаемую тенденцию влияния растворителей. Как основания катализируют процесс *цис-транс*-изомеризации?

8. Диазотирование N,N-диметиланилина п-нитрофенилдиазонием



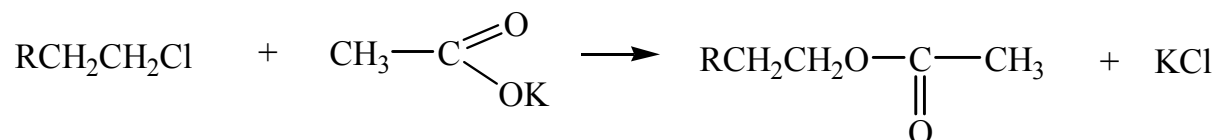
существенно зависит от растворителей:

Растворитель	CH ₃ NO	CH ₃ CN	CH ₃ COCH ₃	(CH ₃) ₂ NCH ₃	[(CH ₃) ₂ N] ₃ P
DN	2	N	3	O	O
K ^{отн}	4748	509	110	7	1
DN	2,7	14,1	17,0	26,6	38,8

Объясните уменьшение реакционной способности в приведенной реакции с возрастанием донорных чисел (DN) растворителей.

9. Проанализируйте данные, приведенные на рис.115. Объясните ряд активности замещенных алкиловых эфиров *n*-бромбензолсульфокислоты в реакциях сольволиза. Какие факторы приводят к протеканию превращений в муравьиной кислоте через более полярное переходное состояние по сравнению с реакциями в этиловом спирте?

10. Взаимодействие алкилхлоридов с ацетатом калия приводит к получению сложных эфиров:



Реакции протекают в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка, частные порядки по реагентам равны 1.

Влияние заместителей в алкилхлориде на реакционную способность описываются уравнением Тафта с величиной реакционной константы в ацетоне +0,26. С каким механизмом взаимодействия согласуется влияние заместителей в этой реакционной серии?

Константы скорости реакций второго порядка в рассматриваемых превращениях уменьшаются с увеличением диэлектрической проницаемости среды. Проанализируйте это явление с позиций уравнения Кирквуда и укажите причину его возникновения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лейдлер К. Кинетика органических реакций.- М.: Мир, 1966. - 349с.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.- М.: Высш. шк., 1984. - 463с.
3. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика.- М.: Мир, 1985. - 263с.
4. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика.- М.: Мир, 2000. - 176с.
5. Дей М.К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия.- М.: Химия, 1969. - 432с.
6. Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике.- М.: Высш. шк., 1971. - 256с.
7. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии.- М.: Высшая школа, 1991. - 319с.
8. Бенсон С. Термохимическая кинетика.- М.: Мир, 1971. - 308с.
9. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.- М.: Мир, 1973. - 1056с.
10. Гаммет Л. Основы физической органической химии.- М.: Мир, 1972. - 534с.
11. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии.- Ростов: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. - 470с.
12. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций.- Л.: Химия, 1967. - 356с.
13. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций.- М.: Мир, 1977. - 658с.
14. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1979. - 520с.

15. Химия алкенов / Под ред. С. Патая.- Л.:Химия, 1969. - 760с.
16. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.- М.: Мир, 1965.- 379с.
17. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия.- М.: Мир, 1967. - 379с.
18. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия.- М.: Химия, 1979. - 296с.
19. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону /Л.В. Гурвич и др.- М.: Наука, 1974. - 351с.
20. Салем Л. Электроны в химических реакциях.- М.: Мир, 1985. - 288с.
21. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций.- М.: Химия, 1986. - 248с.
22. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии.- М.: Мир, 1971. - 207с.
23. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия.- М.: Мир, 1976. - 352с.
24. Теддер Дж., Нехватал Э. Орбитальная теория в контурных диаграммах.- М.: Мир, 1988. - 124с.
25. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул.- М.: Химия, 1969. - 303с.
26. Реакционная способность и пути реакций /Под ред. Г. Клопмана.- М.: Мир, 1977. - 383с.
27. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия.- М.: Мир, 2001. - 519с.

28. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии.- М.: Мир, 1967. - 206с.
29. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе.- М.: Химия, 1973. - 416с.
30. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах.- М.: Химия, 1975. - 472с.
31. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов.- М.: Высшая школа, 1976. - 310с.
32. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций.- М.: Мир, 1968. - 328с.
33. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом.- Л.: Химия, 1990. - 338с.
34. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии.- М.: Мир, 1991. - 764с.

*Самуилов Яков Дмитриевич
Черезова Елена Николаевна*

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Редакторы: Л.И.Жадан
Л.Г.Шевчук

Подписано в печать

Формат 60×84 1/16

Бумага писчая

Печать RISO

27,5 усл.печ.л.

27,76 уч.-изд.л.

Тираж 200 экз.

Заказ «С»

Издательство Казанского государственного технологического
университета

420015, Казань, К.Маркса, 68